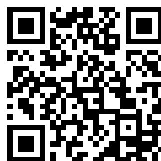
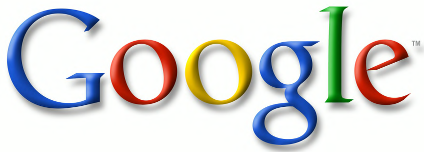






Ueber die Polarisation

von

Saccharinarten, Glyconsäure, Galactonsäure, Rhamnonsäure etc. und der Rhamnose.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der hohen philosophischen Facultät

der

Georg-Augusts-Universität

zu Göttingen

von

Wilhelm Schnelle

aus

Göttingen.

Göttingen.

Buch- und Steindruckerei von Louis Hofer.

1891.

Referent:

Herr Professor Wallach.

Tag der mündlichen Prüfung:

17. Juli 1891.



Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im agricultur-chemischen Laboratorium der Universität Göttingen auf Vorschlag des Herrn Professor Tollens ausgeführt, für dessen mir stets gewährte Hülfe ich an dieser Stelle meinen tiefgefühlten Dank ausspreche.



I. Einleitung.

Das Studium der Circular-Polarisationserscheinungen beschäftigt seit lange die Physiker und Chemiker, ohne dass es bis jetzt gelungen ist, in den anscheinend regellosen Zahlen irgend welche durchgreifende Gesetzmässigkeit zu finden.[1])

Von Werth musste es naturgemäss sein, das thatsächliche Material zu vermehren, indem zu hoffen ist, dass schliesslich hier oder da sich Anhaltspunkte und die Möglichkeit, einen Schlüssel zu den jedenfalls vorhandenen Gesetzmässigkeiten zu finden, sich bieten werden.

In dieser Hinsicht sind schon einige Untersuchungen in diesem Laboratorium ausgeführt, so haben unter Anderen Sohst und Tollens die Zuckersäure polarimetrisch geprüft; über Multirotation haben Parcus und Tollens gearbeitet, über Xylose und einige Derivate derselben, sowie über Arabinose Wheeler, Allen und Tollens u. s. w.[2])

Ich habe nun versucht, das vorliegende Beobachtungs-Material noch zu vergrössern, und habe obige Untersuchungen mit anderen Körpern fortgesetzt.

Die Körper, welche ich zu diesen Untersuchungen heranzog, sind: Saccharin, Isosaccharin, Metasaccharin, Rhamnose, Rhamnonsäure, Glyconsäure, Arabonsäure und Galactonsäure.

Die Polarisationen sind, wenn nicht besonders angegeben, mit dem Quarz-Keil-Halbschattenapparat von Schmidt und Hänsch gemacht worden, welcher schnelle und bequeme Beobachtungen gestattet.

1) Versuche, Gesetzmässigkeiten zu finden, sind neuerdings von P. Guye (Ber. d. d. ch. Ges. 23 Ref. S. 383) veröffentlicht.

2) Siehe die betr. Citate weiter unten.

Die Polarisationsbeobachtungen habe ich, um etwaige Multirotationserscheinungen zu bemerken, sofort nach Herstellung der Lösungen und darauf zu verschiedenen auf Wochen ausgedehnten Zeiten, womöglich bis zum Constantbleiben der Drehungen wiederholt. In den Fällen, bei denen die Zeit angegeben ist, haben die Minuten nicht vollständig Anspruch auf Genauigkeit; denn es lässt sich eine Einstellung des doch immerhin ziemlich verdunkelten Gesichtsfeldes des Polarisationsapparates nicht so gut und schnell ausführen, wie z. B. die Einstellung eines Fadenkreuzes auf einen Theilstrich oder dergleichen.

Wenn die Linksscala des Apparates nicht ausreichte, wurde eine Rechtsquarzplatte (Normalplatte) von bestimmter Drehung zugleich mit dem Flüssigkeitsrohr in den Apparat gelegt, um den Nullpunkt so weit nach rechts zu verlegen, dass ausreichender Spielraum zur Beobachtung selbst starker Linksdrehung gewonnen wurde.

Wo es anging, wurden je 5 Ablesungen gemacht, aus denen das Mittel gezogen wurde.

Die Lösungen befanden sich in den meisten Fällen in Glasröhren, welche mit einem Mantel umgeben waren, durch welchen Wasser von bestimmter Temperatur strömte. Ein geprüftes Thermometer wurde durch den seitlichen Ansatz des Rohres in die innere Flüssigkeitsröhre gebracht. Die Temperatur wurde meist auf 20° C. gehalten.

II. Polarisationserscheinungen der Saccharine.

1. Saccharin.

Das gewöhnliche Peligot-Scheibler'sche Saccharin hatte ich aus invertirtem Rohrzucker mit Calciumhydroxyd nach der Vorschrift von Kiliani hergestellt

und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Dasselbe schon lufttrocken, trocknete ich noch bei 60° C., wobei sich keine wesentliche Gewichtsabnahme zeigte.

Von dieser getrockneten Substanz löste ich in kaltem Wasser 3,1219 gr zu 30 ccm Flüssigkeit und polarisirte im 200 mm langem Rohre.

Tabelle der beobachteten Ablesungen.

Zeit nach der Lösung	Abgelesene Scalentheile	Temperat.	$(\alpha)_D$
8 Min.	+ 56,65	20,0°	+ 94,20°
18 Min.	+ 55,75	17,7°	+ 92,66°
3 Tage	+ 55,9	11°	+ 92,91°
„	+ 54,6	21°	+ 90,70°
„	+ 53,8	31°	+ 89,40°
4 Tage	+ 54,8	22°	+ 90,50°
„	+ 53,5	33°	+ 88,90°
6 Tage	+ 54,00	20°	+ 89,70°
	+ 54,20	17°	+ 90,08°
	+ 53,20	30°	+ 88,41°
7 Tage	+ 53,80	17°	+ 89,40°
	+ 53,50	22°	+ 88,90°
	+ 52,95	29°	+ 88,09°
10 Tage	+ 54,60	8°	+ 90,70°
	+ 53,60	19°	+ 89,08°
	+ 52,70	30°	+ 87,49°
11 Tage	+ 53,35	20°	+ 88,67°

Obwohl die Abnahme der Drehung, wie es schien, noch nicht ganz vollständig zum Stillstand gekommen war, so brach ich doch, um Zeit zu sparen, mit der Beobachtung ab, da, wie die Zahlen der letzten Beobachtungstage zeigen, diese Abnahme nur sehr langsam erfolgte und nicht weiter von Belang zu sein schien.

8 Minuten nach der Lösung war die specifische Drehung $(\alpha)_D^{20^0} = + 94{,}2^0$ nach der Formel:

$$(\alpha)_D^{20^0} = \frac{+ 56{,}65 \times 0{,}346 \times 30}{3{,}1219 \times 2} = 94{,}2$$

Nach 11 Tagen berechnet sich die specifische Drehung $(\alpha)_D^{20^0}$ nur noch zu $+ 88{,}7^0$ auf Grund der Formel:

$$(\alpha)_D^{20} = \frac{+ 53{,}35 \times 0{,}346 \times 30}{3{,}1219 \times 2} = + 88{,}70$$

Es findet also anfänglich geringe Mehrdrehung statt, welche im Laufe von 11 Tagen von $+ 94{,}29^0$ auf $+ 88{,}7^0$ herunterging.

Ausserdem geht aus den Zahlen hervor, dass die Drehung mit steigender Temperatur abnimmt.

2. Isosaccharin.

Das Isosaccharin und Metasaccharin gewann ich nach der Vorschrift von Kiliani aus Milchzucker mit Calciumhydroxyd. Beim Eindampfen der neutralisirten Flüssigkeit schied sich isosaccharinsaures Calcium ab. Aus diesem liess sich durch Zersetzung mit Oxalsäure und Verdampfen des Filtrats das Isosaccharin leicht in reinen Krystallen gewinnen.

Ich löste 2 gr vollständig lufttrockenes Isosaccharin bei Zimmertemperatur in Wasser zu 20 ccm Flüssigkeit und polarisirte im 200 mm langen Rohre. Sofort nach dem Auflösen zeigte das Saccharimeter bei 20° C. + 36,4 Scalentheile und denselben Werth auch noch nach 3 Tagen bei 20° C.

Daraus berechnet sich die specifische Drehung $(\alpha)_D^{20}$ zu $+ 62{,}97^0$ nach der Formel:

$$(\alpha)_D^{20^0} = \frac{+ 36{,}4 \times 0{,}346 \times 20}{2 \times 2} = + 62{,}97^0$$

3. Metasaccharin.

Das Metasaccharin schied sich erst in Zeit von einem halben Jahre[1]) als metasaccharinsaures Calcium aus der dicken, schwarz gefärbten Mutterlange vom isosaccharinsaurem Kalk in gefalteten, welligen Krusten von krystallinischer Beschaffenheit aus.

Diese wurden nach dem Abpressen mit Wasser gekocht, das Decoct mit Knochenkohle entfärbt, mit dem nicht gelösten wieder vereinigt und mit Oxalsäure zersetzt. Das Filtrat vom oxalsauren Kalk gab nach dem Eindampfen krystallisirtes Metasaccharin, welches durch Umkrystallisiren mit Knochenkohle gereinigt und mit Alkohol und Aether ausgewaschen wurde.

Ich fand den Schmelzpunkt des Metasaccharins anfangs bei 136°—139° C. (jedoch schien bei 139° C. noch nicht Alles geschmolzen zu sein). Die Polarisation, welche ich in 10 %iger und in 7 %iger Lösung vornahm, gab (kalt aufgelöst) im ersten Falle die

specifische Drehung $(\alpha)_D^{20^0} = - 44{,}1^0$

im letzteren $(\alpha)_D^{20} = - 45{,}2^0$

Nach nochmaligem Umkrystallisiren des Präparates und Auswaschen desselben mit Alkohol und Aether lag der Schmelzpunkt der 3 Tage an der Luft getrockneten Krystalle constant bei etwas über 142° [Kiliani fand 141°—142°].

Dieses vollständig lufttrockene und reine Präparat polarisirte ich wieder in 10 %iger und in 7 %iger Lösung.

I. 2 gr zu 20 ccm Flüssigkeit gelöst gaben sofort nach dem Auflösen bei ca. 18° C. im 200 mm langen Rohre mit dem Q. K. Apparate polarisirt eine Links-

---

1) Die Flüssigkeit bedeckte sich während dieser Zeit mit einer Schimmeldecke, welche nach dem Beseitigen sich immer wieder, aber langsam erneuerte.

drehung von — 27 Scalentheilen, woraus die specifische Drehung $(\alpha)_D$ sich zu — 46,71° berechnet gemäss der Formel:

$$(\alpha)_D = \frac{-27 \times 0{,}346 \times 20}{2 \times 2} = -46{,}71^0$$

II. 1,4 gr in der Kälte zu 20 ccm Flüssigkeit gelöst gaben ebenso untersucht eine Linksdrehung von — 19 Scalentheilen, woraus sich die specifische Drehung $(\alpha)_D$ zu — 46,81° berechnet nach der Formel:

$$(\alpha)_D = \frac{-19 \times 0{,}246 \times 20}{1{,}4 \times 2} = -46{,}81^0$$

Nach $1^1/_2$ Tagen hatte sich die Drehung nicht merkbar geändert, und sie ändert sich wahrscheinlich beim Stehen der Lösung, wenn überhaupt, nur sehr unbedeutend.

Die von Verschiedenen gefundenen spec. Drehungen für die Saccharine sind folgende:

1. Saccharine.

Hermann und Tollens [1]	Peligot [2]	Scheibler [3]	Schnelle	
93,05° u. 93,12°	93,5°	93,8°	anfangs + 94,2°	am Ende + 88,7°

2. Isosaccharin.

Cuisinier [4]	Wehmer u. Tollens [5]	Schnelle
63° für bei 100° geschmolzene Subst.	61,5° — 61,9° für lufttrockene Substanz	62,97° für lufttrockene Substanz

1) Ber. d. d. chem. Ges. 15. S. 1334.
2) Compt. rend. 90. 1141.
3) Ber. d. d. chem. Ges. 13. 2216 und 2320.
4) Monit. scientif. Quesneville (3) 12, pag. 520.
5) Ann. Chem. 243. S. 323.

3. Metasaccharin.

Kiliani[1]	Schnelle
— 48,4°	— 46,7° u. — 46,8°

III. Polarisationserscheinungen der Glyconsäure und des Glyconsäurelactons.

Bekanntlich wandeln sich in Berührung mit Brom und Wasser die Glycosen (mit Ausnahme der Laevulose, welche nach Hlasiwetz und Barth sowie Kiliani mit Chlor oder Brom weiter zerfällt) in die zugehörigen Säuren um, indem sie 1 Atom Sauerstoff aufnehmen.

$$C_6H_{12}O_6 + 2\,Br + H_2O = C_6H_{12}O_7 + 2\,HBr$$

und ebenso verhalten sich die Pentosen

$$C_5H_{10}O_5 + 2\,Br. + H_2O = C_5H_{10}O_6 + 2\,HBr$$

z. B. Arabinose Arabonsäure

Auf 1 Molecül Dextrose (180 gr) sind theoretisch 2 Atome Brom oder 160 gr Brom erforderlich, also weniger als das gleiche Gewicht des Zuckers; es wird in den Vorschriften jedoch meist mehr Brom aufgeführt, und auch ich habe bemerkt, dass bei Anwendung von nur der theoretischen Menge Brom der Zucker nicht völlig zerstört wird, indem in der Flüssigkeit die charakteristische Reaction der Glycosen, nämlich die Reductionskraft gegen Fehling'sche Lösung, nach der Behandlung mit Brom noch sehr deutlich zu bemerken ist.

Um eine gute Ausbeute der betreffenden Säure zu erhalten, muss man folglich einen Ueberschuss an Brom anwenden.

1) Ber. d. d. chem. Ges. 16. S. 2625.

Herstellung von Glyconsäure und glyconsaurem Calcium.

50 gr Dextrose löste ich in 250 gr Wasser und setzte nach der Vorschrift von Kiliani [1]) 100 gr Brom zu (nach der oben angeführten Gleichung werden nur 45 gr Brom verlangt).

Unter häufigem Umschütteln liess ich den Kolben mit der Flüssigkeit in gelinder Wärme bei ca. 40° C. stehen, bis sich alles Brom mit dunkelrother Farbe gelöst hatte, wozu ca. 12 Stunden nöthig waren. Dann erhöhte ich die Temperatur etwas, bis die Flüssigkeit bedeutend hellere Farbe angenommen hatte und mit Fehling'scher Lösung kaum noch reagirte [2]). Den Rest des noch nicht verbrauchten Broms verjagte ich auf kochendem Wasserbade, indem ich die in einer Schale befindliche Flüssigkeit fortwährend umrührte. Die gebildete Bromwasserstoffsäure entfernte ich grösstentheils mittelst Bleicarbonat als Bromblei und den Rest derselben durch Umkrystallisiren des Kalksalzes der Glyconsäure. Letzteres stellte ich her durch Uebersättigen der Flüssigkeit mit Kalkhydrat auf kochendem Wasserbade. Hierbei färbte sich die Flüssigkeit dunkel, was auf Nochvorhandensein von Dextrose oder Zwischenproducten schliessen lässt, da reine Glyconsäure mit überschüssigem Kalk nicht diese Braunfärbung giebt. [3])

Die Flüssigkeit entfärbte ich jetzt einigermassen durch Anwendung von Knochenkohle, fällte das Kalk-

---

1) Ann. Chem. 205. pag. 182.

2) Ob diese Reductionskraft nur von nicht angegriffener Dextrose oder zum Theil auch von etwaigen Producten zwischen dieser und der Glyconsäure herrührt, möchte ich nicht entscheiden.

3) Bei späteren Herstellungen von glyconsaurem Kalk wandte ich Calciumcarbonat zum Neutralisiren der Glyconsäure an. Dadurch wurde die Braunfärbung vermieden, und es zeigte sich kein Ausfall in der erhaltenen Ausbeute.

salz mit Alkohol aus der noch immer mässig braun gefärbten Flüssigkeit, krystallisirte dasselbe mehrmals um, bis Braunfärbung und Bromreaction verschwunden waren. So bekam ich eine Ausbeute von 19 gr des Kalksalzes oder 38 % der angewandten Dextrose.

Nachdem das Kalksalz 14 Tage in gröberen Stücken, welche durch Abpressen erhalten waren, an der Luft gelegen hatte, besass es die Formel



$$(C_6 H_{11} O_7)_2 Ca + \frac{1}{2} H_2O.$$

0,2918 gr verloren bei 3stündigem Trocknen im Luftbade bei 100° 0,0059 gr Wasser oder 2,03 % und gaben nach dem Glühen 0,0359 gr oder 12,53 % CaO gleich 8,95 % Ca.

Berechnet sind für $(C_6 H_{11} O_7)_2 Ca + \frac{1}{2} H_2O$:

H_2O	2,05 %
Ca	9,11 %.

Polarisation des erhaltenen Kalksalzes.

2 gr des Kalksalzes $(C_6 H_{11} O_7)_2 Ca + \frac{1}{2} H_2O$ zeigten zu 20 ccm gelöst im 200 mm langen Rohr im Q. K. App. bei 20° C. eine Rechtsdrehung von 4,1 Scalentheilen, welchen eine specifische Drehung von + 7,09° entspricht nach

$$(\alpha)_D = \frac{4,1 \times 0,346 \times 20}{2 \times 2} = + 7,09$$

Beim Stehen bei unter 10° C. krystallisirte ein Theil des Salzes aus.

Polarisation der freien Säure.

Die Flüssigkeit des Polarisationsrohres vereinigte ich mit dem im verschlossenen 20 ccm Kölbchen gebliebenen Rest der Flüssigkeit, setzte 2 ccm 38 % Salzsäure hinzu und fand im 200 mm langen Rohr mit dem Q. K. App. sogleich beobachtet eine Rechtsdrehung von 1,9 Scalentheilen,

nach 1 Stunde eine solche von	+ 4,3	"
" 3 Stunden eine solche von	+ 4,3	"
" 40 " " " "	+ 5,00	"
" 5 Tagen eine solche von	+ 5,22	"

Aus diesen Zahlen berechnet sich unter Berücksichtigung des Umstandes, dass in 20 ccm Flüssigkeit + 2 ccm Salzsäure die Säure aus 2 g Salz d. h. 1,786 g Glyconsäure, vorhanden ist, die specifische Drehung $(\alpha)_D$ zu + 4,5° bezw. nach 5 Tagen zu 11,1°

nach den Formeln:

$$(\alpha)_D^{20^0} = \frac{+\ 1{,}9 \times 0{,}346 \times (20 + 2)}{1{,}786 + 2} = +\ 4{,}05$$

$$\text{und } (\alpha)_D^{20^0} = \frac{+\ 5{,}22 \times 0{,}346 \times (20 + 2)}{1{,}786 \times 2} = +\ 11{,}1$$

Der Drehungswerth für die aus dem Salze freigemachte Säure wäre noch niedriger ausgefallen, wenn die Lösungstemperatur weniger als 20° C. betragen hätte, was sich auch bei einem späteren Versuche bestätigt hat.

Herstellung des krystallisirten Glyconsäurelactones.

Den Rest des Kalksalzes zersetzte ich genau mit Oxalsäure, filtrirte und dampfte auf dem Wasserbade zum dicken Syrup ein. Es schieden sich nach mehreren Wochen noch keine Krystalle aus, obgleich der Syrup bei einer Temperatur von nicht über + 5° C. stand. Ich erhitzte denselben dann im Dampftrockenschranke mehrere Tage auf 100° C., wobei erhebliche Bräunung eintrat. Ich überliess denselben dann wieder wochenlang sich selbst, rührte ihn jedoch gelegentlich einmal durch. Während dieser Zeit wurde derselbe zu einem weisslichen, salbenartigen Brei, welcher eine dunklere Mutterlauge einschloss und unverkennbar krystallinisch war; jedoch war die Entfernung der Mutterlauge nicht möglich, da die auf Thon gestrichene und über conc. H_2SO_4 gebrachte Masse selbst nach mehreren Wochen keine merkliche Aenderung zeigte.

Als ich die Substanz mit warmem absoluten Alkohol aufnahm, blieb ziemlich viel einer braunen, zähen Masse zurück. Die von dieser abgegossene Lösung

behandelte ich behufs Entfärbung mit etwas Knochenkohle, filtrirte und setzte sie über conc. H_2SO_4.

Nachdem der grösste Theil des Alkohols verdunstet war, begann eine schöne Krystallisation, welche trocken wurde, als der Alkohol sich verflüchtigt hatte.

Die Substanz schmeckt bitterlich süss. Sie reducirt Fehling'sche Lösung nicht, auch nicht, nachdem eine Lösung der Probe zuvor im kochenden Wasserbade eine halbe Stunde lang mit HCl erwärmt war.

Der Schmelzpunkt der Substanz lag mehreren Bestimmungen zufolge bei 122°—125°. Die Substanz schien jedoch schon zwischen 110 und 120° etwas zu sintern; sie bräunte sich beim Schmelzen nicht. Diese Inconstanz des Schmelzpunktes zeigte die Substanz auch noch, nachdem sie bereits mehrere Wochen über conc. Schwefelsäure gelegen hatte, so dass dieselbe schwerlich von anhaftendem Wasser herrühren konnte.

Die Elementaranalyse der mehrere Wochen über Schwefelsäure getrockneten Substanz stimmte scharf auf die Formel $C_6H_{10}O_6$ des Glyconsäure-Lactones.

0,3039 gr abgewogene Substanz gaben bei der Verbrennung 0,4513 gr CO_2 und 0,1619 gr Wasser.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_6$	Gefunden
C	40,44 %	40,50 %
H	5,61 %	5,92 %
O	53,95 %	52,58 %
	100,00	100,00

Ein anderes auf die oben beschriebene Weise im hiesigen Laboratorium von Herrn stud. Schulze hergestelltes Kalksalz der Glyconsäure ergab folgende Zahlen bei der Analyse.

0.1977 gr desselben verloren bei 100° C. bis zur Gewichtsconstanz 0,0046 gr Wasser oder 2,33 %

und gaben geglüht 0,0253 gr CaO = 0,01807 gr oder 9,14 % Ca.

Berechnet sind für:



$(C_6H_{11}O_7)_2 Ca + \frac{1}{2} H_2O$

H_2O	2,05 %
Ca	9,11 %

Polarisation der Säure dieses Kalksalzes.

I. 3 gr des Kalksalzes, enthaltend 2,679 gr Glyconsäure $C_6H_{12}O_7$, gaben mit der aequivalenten Menge Salzsäure zu 30 ccm Flüssigkeit, ohne zu erwärmen, gelöst, im 400 mm Rohr des Q. K. App. folgende Drehungen:

Tabelle.

Zeit nach der Lösung	Abgelesene Scalentheile	Temperatur	$(\alpha)_D$
sofort	+ 2,2	23°	+ 2,13°
1 Tag	+ 3,2	13°	+ 3,10°
3 Tage	+ 5,3	11°	+ 5,13°
„	+ 7,3	20°	+ 7,07°
4 Tage	+ 6,75	12,5°	+ 6,53°
5 Tage	+ 7,40	12°	+ 7,16°
„	+ 8,60	20°	+ 8,33°
6 Tage	+ 7,60	12°	+ 7,38°
„	+ 9,10	20°	+ 8,81°
7 Tage	+ 8,10	13,5°	+ 7,84°
„	+ 9,10	20°	+ 8,81°
10 Tage	+ 8,4	13°	+ 8,13°
„	+ 9,1	20°	+ 8,81°
12 Tage	+ 8,6	13,5°	+ 8,33°
„	+ 9,3	20°	+ 9,01°
14 Tage	+ 9,1	15°	+ 8,81°
„	+ 9,7	20°	+ 9,39°
17 Tage	+ 9,5	16°	+ 9,20°
„	+ 9,7	20°	+ 9,39°
19 Tage	+ 9,8	17°	+ 9,49°
„	+ 10,1	20°	+ 9,78°

Nach starkem Erwärmen wurden abgelesen

Zeit nach der Lösung	Abgelesene Scalentheile	Temperatur	$(\alpha)_D$
19 Tage	+ 13,00	20°	+ 12,58°
21 Tage	+ 10,1	16°	+ 9,78°
resp. 2 Tage	+ 10,1	20°	+ 9,78°
24 Tage resp. 5 Tage	+ 10	17°	+ 9,68°

Aus der Tabelle berechnet sich die specifische Drehung

1) für die in Freiheit gesetzte Säure

nach der Formel:

$$(\alpha)_D = \frac{2,2 \times 0,346 \times 30}{2,679 \times 2} = 2,13^0$$

2) für die nach 19 Tagen zur Ruhe gekommene Lösung zu 9,58°

nach der Formel:

$$(\alpha)_D^{20} = \frac{10,1 \times 0,346 \times 30}{2,679 \times 2} = +\ 9,78^0$$

Es ergiebt sich also eine sehr langsam aber stetig bis auf das 4—5fache der Anfangs-Drehung sich steigernde Enddrehung der freien Glyconsäure; ferner, dass die Drehung sehr durch die Temperatur beeinflusst wird, indem bei 11° resp. 12°, 13,5° C. stets weniger abgelesen wurde, und endlich, dass durch stärkeres Erwärmen Steigerung der Drehung bei 20° hervorgebracht wurde, welche jedoch im Laufe einiger Tage fast auf den früheren Betrag zurückging.

II. 3 gr des Salzes, enthaltend 2,679 gr Glyconsäure $C_6H_{12}O_7$, wurden $^1/_2$ Stunde lang im kochenden Wasserbade erhitzt, dann zu 30 ccm Flüssigkeit aufgefüllt und im 200 mm langen Rohr polarisirt.

Tabelle.

Zeit nach der Lösung	Abgelesene Scalentheile	Temperatur	$(\alpha)_D$
sofort	+ 12,1	20°	+ 23,44°
„	+ 10,1	20°	+ 19,56°
1 Tag	+ 7,6	12°	+ 14,72°
„	+ 8,05	20°	+ 15,60°
2 Tage	+ 6,3	12°	+ 12,20°
„	+ 6,6	20°	+ 12,78°
3 Tage	+ 5,55	12°	+ 10,75°
„	+ 5,90	20°	+ 11,43°
4 Tage	+ 4,95	12,5°	+ 9,58°
„	+ 5,45	20°	+ 10,55°
7 Tage	+ 4,95	13°	+ 9,58°
„	+ 5,05	20°	+ 9,78°
9 Tage	+ 4,9	14°	+ 9,44°
„	+ 5,0	20°	+ 9,68°
14 Tage	+ 4,9	16°	+ 9,44°
„	+ 5,0	20°	+ 9,68°
16 Tage	+ 5,0	17°	+ 9,68°
„	+ 5,2	20₀	+ 10,07°
Nach dem Erwärmen auf 40°—50° wurden abgelesen:			
16 Tage	+ 6,7	20°	+ 12,97°
18 Tage	+ 5,00	15°	+ 9,68°
„	+ 5,10	20°	+ 9,87°
21 Tage	+ 5,1	17°	+ 9,87°

Nach der Tabelle berechnet sich

1) für die erwärmt gewesene, auf 20° abgekühlte und sofort polarisirte Lösung

$$(\alpha)_D = \frac{12{,}1 \times 0{,}346 \times 30}{2{,}679 \times 2} = 23{,}43^0$$

2) für die Lösung, welche nach 14 Tagen den Gleichgewichtszustand erreicht hatte:

$$(\alpha)_D = \frac{5{,}1 \times 0{,}346 \times 30}{2{,}679 \times 2} = + 9{,}87^0$$

3) für die auf 40—50° erwärmt gewesene Lösung:

$$(\alpha)_D = \frac{6{,}7 \times 0{,}346 \times 30}{2{,}679 \times 2} = + 12{,}97^0$$

III. Später wiederholte ich die Versuche mit diesem Kalksalz noch einmal, aber unter anfänglicher starker Abkühlung, so dass die Temperatur der Lösung ca. + 4° C. betrug.

Ich löste 2 gr des Salzes, welche 1,786 gr Glyconsäure $C_6H_{12}O_7$ enthalten, in der Wärme, kühlte dann auf + 2° C. ab, setzte die aequivalente Menge Salzsäure hinzu und füllte mit Wasser zu 30 ccm Flüssigkeit auf. Zum Polarisiren benutzte ich ein 200 mm langes Rohr.

Tabelle der abgelesenen Scalentheile.

Zait nach der Lösung	Abgelesene Scalentheile	Temperatur	$(\alpha)_D$
einige Min.	— 0,6	+ 3°	— 1,74°
ca. 20 Min.	— 0,4	+ 4°	— 1,16°
75 „	+ 0,4	+ 11°	+ 1,16°
1 Tag	+ 1,45	+ 17°	+ 4,21°
19 Tage	+ 2,30	+ 11°	+ 6,78°
21 Tage	+ 4,90	+ 30°	+ 14,24°
„	+ 4,10	+ 19°	+ 11,92°
26 Tage	+ 5,00	30°	+ 14,53°
„	+ 4,10	20°	+ 11,92°
27 Tage	+ 5,00	30°	+ 14,53°
„	+ 4,10	19°	+ 11,92°
28 Tage	+ 4,15	20°	+ 12,06°
38 Tage	+ 4,15	20°	+ 12,06°
41 Tage	+ 4,00	20°	+ 11,62°

In der Zeit vom 2. bis 19. Tage (20. Dec.— 7. Jan.), während welcher Zeit die Lösung bei sehr niedriger Temperatur gelegen hatte, hatte der Drehungswerth nur verhältnissmässig wenig zugenommen.

Zuletzt ging die specifische Drehung offenbar etwas zurück, eine Erscheinung, für die ich mir keine Erklärung geben kann.

Die Werthe der specifischen Drehung berechnen sich aus der Tabelle für den Anfang zu — 1,74° nach der Formel:

$$(\alpha)_D^{+4^0} = \frac{-0{,}6 \times 0{,}346 \times 30}{1{,}786 \times 2} = -1{,}74^0$$

und für den Gleichgewichtszustand der Lösung nach längerem Liegen = + 12,06°

$$\text{nach } (\alpha)_D^{20} = \frac{+4{,}15 \times 0{,}346 \times 30}{1{,}786 \times 2} = +12{,}06$$

E. Fischer[1]) fand bei starker Abkühlung als specifische Drehung für die in Freiheit gesetzte Säure

$$(\alpha)_D = \text{ca.} - 0{,}1^0.$$

IV. 3 gr des Kalksalzes, welche 2,679 gr Glyconsäure $C_6H_{12}O_7$ enthalten, wurden in der Wärme mit der aequivalenten Menge Salzsäure gelöst, $^1/_2$ Stunde lang im kochenden Wasserbade erwärmt und zu 30 ccm aufgefüllt. Anfangs benutzte ich ein 400 mm langes Rohr. Da jedoch das Gesichtsfeld zu matt war, füllte ich in ein nur 200 mm langes Rohr. Der sofort nach dem Auflösen mit dem 400 mm langen Rohre gefundene Werth 24,4 Scalentheile wird nur annähernd richtig sein, da das Gesichtsfeld ziemlich trübe war.

Tabelle.

Zeit nach der Lösung	Abgelesene Scalentheile	Temperatur	$(\alpha)_D$
sofort	+ 24,4	20°	+ 23,59°
Nach dem Umfüllen in ein 200 mm Rohr			
sofort	+ 10,6	20°	+ 20,49°
19 Tage	+ 6,1	11°	+ 11,78°

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 23 p. 2625.

Zeit nach der Lösung	Abgelesene Scalentheile	Temperatur	$(\alpha)_D$
19 Tage	+ 6,3	20°	+ 11,99°
"	+ 7,3	30°	+ 13,92°
26 Tage	+ 5,7	22°	+ 11,02°
"	+ 6,0	30°	+ 11,60°
27 Tage	+ 5,5	15°	+ 10,63°
"	+ 6,0	30°	+ 11,60°
28 Tage	+ 5,2	16°	+ 10,05°
42 Tage	+ 4,9	18°	+ 9,47°
"	+ 5,00	20°	+ 9,67°

Am 42. Tage wurde die Polarisation unterbrochen. Aus der Tabelle berechnet sich die specifische Drehung für die erhitzt gewesene Lösung nach der Formel

$$(\alpha)_D = \frac{24,4 \times 0,346 \times 30}{2,679 \times 4} = + 23,59^0 .$$

Herstellung einer neuen Quantität glyconsauren Calciums und Glyconsäurelactones.

100 gr Dextrose und 175 gr Brom verarbeitete ich wie früher, nur verwandte ich zur Sättigung der vom grössten Theil des HBr befreiten Flüssigkeit nicht Kalk und CO_2, sondern gefälltes reines $CaCO_3$, und ich vermied so die früher aufgetretene Bräunung.

Ich krystallisirte das erhaltene Kalksalz mehrfach um und analysirte dasselbe, nachdem es 2 oder 3 Tage an der Luft gelegen hatte. (Ausbeute 35 gr.)

Kalkbestimmung in dem erhaltenen Kalksalz.

I. 0,3079 gr abgewogene Substanz von einem Theile des Präparates, der nur 20 Stunden und zwar in grösseren Stücken an der Luft gelegen, verlor nach $3^1/_2$ stündigem Trocknen bei 100° im Luftbade bis zur Gewichtsconstanz im ganzen 0,0197 gr oder 6,36 % Wasser

und gab (getrocknete Substanz = 0,2882 gr) geglüht 0,0377 gr CaO = 0,02693 gr oder 9,34 % Ca.

II. 0,2972 gr abgewogene Substanz von einem Theile des Präparates, der 48 Stunden an der Luft gelegen hatte, verlor bei $1^1/_2$ stündigem Erhitzen im Luftbade bei 100° C. nur 0,0015 gr Wasser.

und gab geglüht 0,0383 gr CaO = 0,02736 gr oder 9,25% Ca.

III. 0,3173 gr abgewogene Substanz, welche, bis zur Gewichtsconstanz im Luftbade bei 100° C. getrocknet, 0,002 gr Wasser verloren hatte, gab nach dem Glühen unter Zusatz von fester Oxalsäure, wodurch, wie Kiliani angegeben hat, das sonst eintretende, lästige Aufschwellen beim Glühen verhindert wird, 0,0406 gr CaO = 0,0290 gr oder 9,20% Ca des getrockneten Salzes.

IV. 0,2620 gr, welche im Luftbade bei 100° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet 0,002 gr verloren, gaben beim Glühen mit fester Oxalsäure 0,0334 gr CaO = 0,023857 gr oder 9,17% Ca des getrockneten Salzes.

Berechnet:	Gefunden:			
für $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$	I.	II.	III.	IV.
Ca 9,30%	9,34%	9,25%	9,20%	9,17%
	ohne Oxalsäure		mit Oxalsäure	

Der Wassergehalt der nicht lange an der Luft gelegenen, aber trocken erscheinenden Substanz war 6,36% (s. I.) und entspricht annähernd der Formel $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 1^1/_2 H_2O$, welche 5,91% H_2O verlangt. Bei längerem Liegen war es wasserfrei geworden[1]. Das Krystallwasser geht jedenfalls sehr leicht fort.

Polarisation des wasserfreien Kalksalzes.

2,5 gr glyconsaurer Kalk zu 30 ccm Flüssigkeit gelöst, zeigten im 200 mm Rohre polarisirt eine Rechtsdrehung von + 3,4 Scalentheilen bei 20° C.

1) Siehe über den Wassergehalt von glyconsaurem Calcium Herzfeld Ann. Chem. 220 p. 350, Kiliani Ann. Chem. 205 p. 184, E. Fischer Ber. d. d. chem. Ges. 23 p. 803.

Beim Erhitzen der Lösung auf höhere Temperatur wie auch beim längeren Liegen zeigte sich keine wesentliche Aenderung dieser Drehung. Es berechnet sich demnach die specifische Drehung nach

$$(\alpha)_D^{20^0} = \frac{+\ 3{,}4 \times 0{,}346 \times 30}{2{,}5 \times 2} \text{ zu } +\ 7{,}06$$

E. Fischer[1]) fand als spec. Drehung für glyconsauren Kalk $^{\alpha}D = 6{,}660^0$. Herzfeld[2]) fand 4,8—5,94°.

Herstellung des krystallisirten Lactones der Glyconsäure.

Den Rest des Kalksalzes zersetzte ich, wie früher, genau mit Oxalsäure, dampfte das Filtrat zum Syrup ein, nahm diesen mit absolutem Alkohol auf und engte die filtrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, setzte, um etwaige Esterbildung zu vermeiden, wiederholt etwas Wasser zu und dampfte wieder zum Syrup ein. Am folgenden Tage hatte sich ein Krystallbrei ausgeschieden, welcher sich nach dem Durchrühren und beim Stehen über conc. Schwefelsäure während einiger Tage verdickte und zugleich etwas weniger zähe wurde. Die auf Thon gestrichene Masse gab wenig Syrup ab. Die Masse von den dünner aufgetragenen Stellen, welche nach 8 Tagen ziemlich hart war, schabte ich mit einem Messer ab und trocknete sie 8 Tage lang zuerst bei weniger als 50° C., nachher kurze Zeit bei 80° C.; hierbei bräunte sie sich nicht, wurde jedoch weichlich; aber nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur liess sie sich leicht zerreiben.

Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei ca. 110°, jedoch zeigte sich schon unter 100° Sinterung.

Eine Probe dieser Substanz, welche mehrere Tage an der Luft gelegen hatte, fühlte sich etwas feuchter an.

Die Elementaranalyse der getrockneten Substanz stimmt auf die Formel $C_6H_{10}O_6$.

---

[1]) Ber. d. d chem. Ges. 23 p. 2614.

[4]) Ann. Chem. 220, p. 345—350.

0,2861 gr gaben 0,421 gr CO_2 und 0,1505 gr H_2O entsprechend 40,03 % und 5,84 % H, während das Lacton $C_6H_{10}O_6$, wie oben angegeben,

40,44 % C

und 5,61 % H enthält.

Titration des bei 50° bis 80° getrockneten Lactons.

0,5455 gr des Lactones löste ich schnell in kaltem Wasser. Nach Zusatz von Rosolsäure und 1 ccm Alkalilösung trat Röthung ein. Ich setzte nach 9,55 ccm Alkalilösung hinzu, also im ganzen 10,55 ccm und kochte die Flüssigkeit eine Zeit lang gelinde in einem Erlenmeyer'schen Kolben.

Durch Titrirung der erkalteten Flüssigkeiten mit $\frac{1}{3}$ Normaloxalsäure ergab sich, dass 9,4 ccm Alkali, entsprechend 8,83 ccm $\frac{1}{3}$ Normaloxalsäure gesättigt worden waren.

	Berechnet:	Gefunden:
$\frac{1}{3}$ Normaloxals.	9,19 ccm	8,83 ccm

Polarisation des erhaltenen Lactons.

Ich löste 1,5 gr des Lactons, entsprechend 1,6527 gr Glyconsäure $C_6H_{12}O_7$, in Wasser zu 20 ccm Flüssigkeit und polarisirte 10 Minuten nach der Lösung unter Anwendung eines 200 mm langen Rohres.

Tabelle der beobachteten Ablesungen.

Zeit nach der Lösung	Abgelesene Scalentheile	Temperatur	$(\alpha)_D$ (Lacton)	$(\alpha)_D$ (Säure)
10 Min.	+ 26,7	20°	+ 61,59°	+ 55,90°
18 Min.	+ 25,5	„	+ 58,83°	+ 53,40°
1 Tag	+ 22,75	„	+ 52,48°	+ 47,64°
3 Tage	+ 21,00	„	+ 48,45°	+ 43,97°
4 Tage	+ 20,20	„	+ 46,60°	+ 42,30°
8 Tage	+ 17,20	„	+ 39,68°	+ 36,02°
11 Tage	+ 16,05	20°	+ 37,03°	+ 33,61°
44 Tage	+ 8,70	13°	+ 20,07°	+ 18,22°
47 Tage	+ 9,00	20°	+ 20,76°	+ 18,85°

Aus der Tabelle berechnet sich die spec. Drehung für das Lacton zu $(\alpha)_D = +\ 61,6^0$ nach der Formel:

$$(\alpha)_D = \frac{+\ 26,7 \times 0,346 \times 20}{1,5 \times 2} = +\ 61,6^0$$

und auf die Säure $C_6H_{12}O_7$ bezogen zu $+\ 55,91^0$ nach

$$(\alpha)_D^{20^0} = \frac{+\ 26,7 \times 0,346 \times 20}{1,652 \times 2} = 55,91^0$$

Es folgt aus den verschiedenen Versuchsserien mit grosser Bestimmtheit, dass die aus ihren Salzen freigemachte Säure $C_6H_{12}O_7$ schwach links dreht, dass die Drehung sehr bald rechts wird und auf eine bestimmte Höhe (ca. 10^0) steigt. Dagegen hat sich für das Lacton $C_6H_{10}O_6$ eine hohe Rechtsdrehung ergeben, welche allmählich abnimmt und auf 20^0 heruntergeht.

Es nähern sich also die nach längerer Zeit auftretenden Drehungen der Glyconsäure und des Glyconsäurelactons, und es würde, falls ich nicht 1½ bis 2 Monate, sondern 4 bis 6 Monate gewartet hätte, wohl völlige Gleichheit eingetreten sein.

Es ist klar, dass diese Veränderungen der Drehung daher rühren, dass in der Glyconsäurelösung allmählich zum Theil Lactonbildung eintritt und das Glyconsäurelacton andererseits zum Theil sich zu Glyconsäure hydratisirt. Schliesslich stellt sich ein (je nach der Temperatur wechselnder) Gleichgewichtszustand ein, wie dies von Fischer angegeben, und wie es bei der Zuckersäure ebenfalls beobachtet wurde.

E. Fischer giebt als specifische Drehung für das Lacton $+\ 68^0$ an[1]).

Ich bin dieser Zahl ziemlich nahe gekommen, und würde, wenn ich diese Lösung bei sehr niedriger Temperatur und noch schneller als innerhalb 10 Minuten zur Polarisation gebracht hätte, wohl noch höhere Zahlen gefunden haben.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 23 p. 2625.

Versuch zur Herstellung einer neuen Quantität Glyconsäurelacton, Krystalle von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Um neues Glyconsäurelacton zu erhalten, setzte ich 100 gr reine Dextrose mit Wasser und nur etwas mehr als 2 Atome Brom auf 1 Mol. Dextrose, nämlich 90 gr Brom an. Nachdem sich das Brom bei gelinder Wärme unter häufigem Umschütteln gelöst, erhitzte ich die Flüssigkeit im kochenden Wasserbade mit aufgesetztem Steigrohr, bis die rothe Farbe derselben in gelb übergegangen war, wobei kleine Mengen von Bromdampf entwichen.

Obwohl die Flüssigkeit noch starke Abscheidung von Kupferoxydul mit Fehlingscher Lösung gab, setzte ich nicht mehr Brom zu, sondern stellte das Kalksalz durch Sättigen der mit Bleicarbonat von dem grössten Theile des Bromwasserstoffs befreiten Flüssigkeit mit Kalkhydrat her, wobei sie sich stark bräunte. Nach dem Sättigen mit Kohlensäure erhielt ich durch Abdampfen und mehrfaches Umkrystallisiren 28 bis 30 gr reines, weisses Salz, also etwas weniger, als ich bei Anwendung von mehr Brom erhalten habe (19 gr aus 50 gr Dextrose [1] und 35 gr aus 100 gr Dextrose [2]).

Dieses Kalksalz, welches ich in der Ueberzeugung, dass es reines glyconsaures Calcium sei, nicht weiter untersuchte, zersetzte ich mit Oxalsäure auf dem Wasserbade und dampfte die nach Filtration vom oxalsauren Kalk erhaltene Flüssigkeit zum Syrup ein, nahm diesen mit absolutem Alkohol auf und behandelte die Lösung mit etwas Knochenkohle. Nach dem Abfiltriren dampfte ich die Lösung ein und liess den letzten Rest Alkohol unter einer Glocke mit conc. Schwefelsäure verdunsten.

Es krystallisirte eine schneeweisse Masse. Dieselbe enthielt macroscopische nadelige Krystalle. Die mikroskopische Untersuchung zeigte ausser kleineren

nadeligen Krystallen, auch in geringer Quantität zu kugligen Aggregaten vereinigte Nädelchen.

Eine Probe der Substanz zeigte, mit Fehling'scher Lösung erwärmt, keine Abscheidung von Cu_2O, und dies auch nicht, nachdem die Lösung zuvor mit HCl $^1/_2$ Stunde lang im kochenden Wasserbade erhitzt war.

Der Schmelzpunkt der Substanz lag zwischen 110—115° C. Diese Inconstanz des Schmelzpunktes zeigte sich auch noch, nachdem dieselbe 6—8 Wochen über conc. H_2SO_4 gelegen hatte.

Die Substanz schmeckt für einen Augenblick schwach süsslich, ist dann aber von ausgeprägt saurem Geschmack.

Verbrennungen der Substanz.

I. 0,220 gr gaben 0,3491 gr CO_2 und 0,1358 gr H_2O.

II. 0,2406 gr gaben 0,3701 gr CO_2 und 0,1408 gr H_2O.

III. 0,2103 gr gaben 0,3269 gr CO_2 und 0,1170 gr H_2O.

IV. 0,2041 gr gaben 0,3172 gr CO_2 und 0,1248 gr H_2O.

V. 0,2934 gr gaben 0,4424 gr CO_2 und 0,1558 gr H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	V.
C_{12} 42,11 %	41,85 %	41,95 %	42,37 %	42,38 %	41,12 %
H_{22} 6,43 %	6,63 %	6,47 %	6,24 %	6,79 %	5,92 %
O_{11} 51,46 %	51,52 %	51,58 %	51,39 %	50,83 %	52,98 %

Die einzige Formel, welche man für obige Zahlen berechnen kann, ist nicht diejenige des Glyconsäurelactons $C_6H_{10}O_6$, welche 40,44 % C und 5,61 % H verlangt, sondern $C_{12}H_{22}O_{11}$, d. h. die Formel des Rohrzuckers oder ein Vielfaches derselben.

Trocknung dieser Substanz im Luftstrome.

Im Luftstrome bei allmählich gesteigerter Temperatur getrocknet, zuletzt bei 100 °C., zeigte die Substanz Sinterung, aber keine Bräunung.

1,0170 gr verloren so bis zur Gewichtsconstanz getrocknet 0,078 gr oder 7,67 % an Gewicht.

Dieser Verlust würde, auf $C_{12}H_{22}O_{11}$ berechnet, einen Verlust von $1\frac{1}{2}$ H_2O entsprechen, welche 7,89 % ausmachen; verdoppelt man die Formel zu $C_{24}H_{44}O_{22}$, so sind es 3 H_2O, und die wasserfreie Substanz würde $C_{24}H_{38}O_{19}$ sein.

Titrirung der Substanz mit Rosolsäure.

I. 1 gr Substanz bedurfte, in Wasser gelöst und mit Rosolsäure versetzt, bis zur Rothfärbung 2,4 ccm Alkali und sättigte in der Kochhitze im Ganzen 17 ccm Alkalilösung. Diese 17 ccm Alkali entsprachen 16 ccm $^1/_3$ Normaloxalsäure.

3000 ccm der letzteren entsprechen einem Mol. einer einbasischen Säure oder 6000 ccm der Drittelnormallösung einem Molecüle einer zweibasischen Säure, und folglich ist, wenn die Substanz einbasich ist,

nach dem Ansatz:

$$16:1 = 3000:x$$

ihr Molecül = 187,5, wenn sie zweibasisch, ihr Molecül = 375.

Die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ beträgt 342.

II. Bei einem zweiten Versuche mit 1 gr Substanz waren wenige Tropfen Alkali in der Kälte und im Ganzen 16,95 Alkali zur Sättigung erforderlich, somit fast dieselbe Menge.

Polarisation der erhaltenen Substanz.

1,7713 gr der Substanz löste ich zu 20 ccm Flüssigkeit in der Kälte und benutzte beim Polarisiren ein 200 mm langes Rohr.

Tabelle der beobachteten Ablesungen.

Zeit nach der Lösung	Abgelesene Scalentheile	Temperat.	$(\alpha)_D$
sofort	+ 20	20°	+ 39,07°
1 Tag	+ 18,8	„	+ 36,72°
2 Tage	+ 18,1	10°	+ 35,35°
3 Tage	+ 17,4	13°	+ 33,98°
6 Tage	+ 15,6	10°	+ 30,47°
9 Tage	+ 14,9	10°	+ 29,10°
10 Tage	+ 14,6	„	+ 28,51°
29 Tage	+ 8,9	„	+ 17,38°
31 Tage	+ 10,2	30°	+ 19,92°
„	+ 9,75	23°	+ 19,04°
„	+ 9,40	18°	+ 18,36°
36 Tage	+ 9,4	30°	+ 18,36°
„	+ 8,4	20°	+ 16,41°
37 Tage	+ 8,75	30°	+ 17,08°
„	+ 8,05	15°	+ 15,72°
38 Tage	+ 7,75	16°	+ 15,13°
48 Tage	+ 6,75	16°	+ 13,18°
51 Tage	+ 6,90	16°	+ 13,48°
52 Tage	+ 7,90	23°	+ 15,43°
„	+ 7,60	19°	+ 14,84°

Da die Polarisation jetzt wieder in steigende Bewegung zu kommen schien, so unterbrach ich die Beobachtungen.

Der Vergleich der obigen Zahlen mit denen der Polarisationsbeobachtungen an dem früher beschriebenen Glyconsäurelacton, sowie denen des mit HCl zersetzten Kalksalzes der Glyconsäure, bestätigt das Resultat der Analysen, dass die obige Substanz nicht identisch ist mit dem Glyconsäurelacton, sei es nun, dass es eine ganz neue Substanz ist, oder sei es, dass ein Gemenge vorliegt. Jedenfalls ist es ein Lacton, welches dem Glyconsäurelacton nahe steht, welches sich jedoch durch Mindergehalt von Sauerstoff von demselben unterscheidet.

Die auffallende Zusammensetzung, welche genau diejenige eines Kohlenhydrates ist, legte den Gedanken nahe, dass es vielleicht zu den Saccharinen zu rechnen sei, welche bekanntlich die Formel $C_6H_{10}O_5$ besitzen, denn $C_{12}H_{22}O_{11}$ ist $= 2\ C_6H_{11}O_5 + H_2O$.

Man könnte sich denken, dass bei Zusatz von nicht viel mehr als nur der berechneten Menge Brom ein Theil der Dextrose unzersetzt geblieben und durch das Erwärmen mit $Ca(OH)_2$ zu einem Saccharin geworden und (vielleicht mit Glyconsäure) als saccharinsaures Calcium krystallisirt wäre.

Um dies zu prüfen, machte ich einen analogen Versuch ohne Brom, indem ich 50 gr Dextrose mit $Ca(OH)_2$ kochte und nachher den Ueberschuss des letzteren mit CO_2 und Filtration entfernte.

Die eingedampfte Flüssigkeit behandelte ich mit Alkohol, den ungelösten Rückstand nahm ich mit Wasser auf, entfärbte ihn einigermassen durch Knochenkohle, fällte dann den gelösten Kalk mit Oxalsäure aus, filtrirte und engte zum Syrup ein. Letzteren nahm ich mit absolutem Alkohol auf. Nach nochmaligem Filtriren dampfte ich die alkoholische Lösung zum Syrup ein.

Ein Tropfen dieses immer noch etwas gefärbten Syrups reagirte auf einem Objectträger mit einer Spur Isosaccharin nicht, wohl aber begann ein anderer Tropfen mit Saccharin geimpft zu krystallisiren, und auch in der Hauptmenge begann nach dem Impfen mit einer Spur Saccharin Krystallisation.

Jedoch war der aus 50 gr Dextrose erhaltene Syrup verhältnissmässig sehr wenig, und die ausgeschiedene Menge von Krystallen mochte höchstens $^1/_2$ gr betragen.

Hiernach habe ich aus Dextrose mit Kalk nur das gewöhnliche Saccharin erhalten, und ich lasse einstweilen dahingestellt, welches die Natur der obigen Substanz $C_{12}H_{22}O_{11}$ ist.

Lactobionsäure.

Ein Versuch, Lactobionsäure nach E. Fischer und J. Meyer[1]) herzustellen, schlug fehl. Zwar bekam ich, als ich 100 gr Milchzucker mit Brom oxydirt, letzteres weggeschafft und die Flüssigkeit eingedampft hatte, mit Eisessig einen reichlichen zähen Niederschlag; aus diesem gelang es mir jedoch nicht, ein lactobionsaures Salz zu bekommen Beim Behandeln desselben mit Strontiumhydroxyd und Kohlensäure, Filtriren und Verdampfen erhielt ich Krystalle von essigsaurem Strontium.

Analysen:

I. 0,3711 gr verloren im Luftstrome bei 100° C. 0,0155 gr Wasser oder 4,16%.

II. 0,1586 gr der getrockneten Substanz gaben beim Glühen mit H_2SO_4 0,1351 gr $SrSO_4$ = 40,62% Sr.

III. 0,3288 gr ungetrocknetes Salz gaben 0,2735 gr $SrSO_4$ = 39,82% Sr.

	Berechnet:	Gefunden:
für $(C_2H_3O_2)_2Sr + {}^1/_2 H_2O$		
	H_2O 4,20%	4,16% (I.)
	Sr 40,79%	39,82% (II.)
für $(C_2H_3O_2)_2Sr$		
	Sr 42,58%	40,62% (III.)

IV. Polarisations-Erscheinungen von Galactonsäure und Galactonsäure-Lacton.

1. Darstellung von Galactonsäure und galactonsaurem Kalk[2]).

30 gr reine Galactose, welche ich aus Milchzucker hergestellt hatte, löste ich in der 5—6 fachen Menge Wasser und setzte 40 gr Brom zu. Das Brom löste sich bei häufigem, starkem Umschütteln in zwölf Stunden. Dann erwärmte ich die Flüssigkeit mässig auf 40°—50°, bis Fehling'sche Lösung mit einer Probe

[1]) Ber. d. d, chem. Ges. 22 p. 361.

[2]) Hlasiwetz u. Barth, Ann. Chem. Pharm. 119 p. 281, 122 p. 196. Kiliani, Ber. d. d. chem. Ges. 13 p. 2307; 18 p. 1552. R. W. Bauer, Joun. f. pr. Chem. (2) 30 p. 379.

nur noch geringe Abscheidung von Kupferoxydul gab, erhitzte auf ca. 70° C. und leitete Schwefelwasserstoff ein, bis kein freies Brom mehr vorhanden war.

Der grösste Theil der gebildeten Bromwasserstoffsäure wurde durch Sättigen mit Bleiweiss und Bleiglätte und Filtration fortgeschafft, und, nach Beseitigung des gelösten Bleies mit H_2S, der Rest derselben durch Digeriren mit kohlensaurem Silber und Filtration.

Ich übersättigte und erwärmte dann die Flüssigkeit mit Kalkhydrat im Wasserbade, wobei sie tief braun wurde, und entfernte den überschüssigen Kalk durch Kohlensäure und Filtration. Diese Lösung liess sich nur durch verhältnissmässig grossen Zusatz von Knochenkohle entfärben. Nach dem Eindampfen der Flüssigkeit bis zur Salzhaut schied sich der galactonsaure Kalk beim Erkalten in schönen, kleinen, weissen Krystallen aus. Er betrug nach dem Reinigen durch Umkrystallisation 28 gr. Das Umkrystallisiren ist leicht und ohne grossen Verlust auszuführen, da das galactonsaure Calcium sich ziemlich schwer in kaltem Wasser löst.

Weitere 30 gr Galactose gaben mit 60 gr Brom (also einem grossen Ueberschuss des letzteren, von welchem nur 26—27 gr sich berechnen) nur einige Gramme des Kalksalzes. Hierbei war ausserdem stärker erwärmt und das Brom auf dem Wasserbade verjagt worden.

Das Kalksalz bildet schöne regelmässige Krystalle und zeigt 6-seitige, vereinzelt auch 5- oder 4-seitige Täfelchen.

0,76 Theile des galactonsauren Calciums lösen sich in 100 Theilen Wasser von 15° C, wie aus zwei Bestimmungen hervorging.

Der galactonsaure Kalk hat nach dem Abtrocknen an der Luft die Formel $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 5\ H_2O$.

Beim Liegen an der Luft sowie über conc. H_2SO_4 verliert er von den fünf darin vorhandenen Wasser-

molecülen vier. Alles Wasser verliert er, wenn man ihn im Strome trockener Luft einer sehr allmählich gesteigerten Wärme aussetzt [1]; erhitzt man ihn jedoch zum Zweck des Trocknens schnell auf 100° C., so scheint er nur vier Molecüle zu verlieren.

Analyse des galactonsauren Kalkes. [2]

I. 0,198 gr des im Luftstrome bei allmählich ansteigender Temperatur, zuletzt 5 Stunden bei 100° C., getrockneten Salzes verloren 0,0278 gr oder 14,04% Wasser. Bei weiterem Trocknen zeigte sich keine Gewichtsabnahme mehr.

II. 0,1702 gr der getrockneten Substanz gaben beim Glühen 0,0213 gr CaO oder 8,93% Ca.

III. 0,2084 gr galactonsaures Calcium, welches schon 30 Stunden an der Luft gelegen hatte, verlor in 14 Tagen über conc. H_2SO_4, worauf Gewichtsconstanz eingetreten war, 0,0282 gr Wasser oder 13,53%.

IV. 0,1858 gr verloren bei 6stündigem Trocknen bei 100° im Luftbade 0,0237 gr oder 12,75% Wasser und gaben geglüht 0,0206 gr CaO oder 7,92% Ca.

V. Bei 4stündigem Erhitzen von 0,4572 gr Calciumsalz im Luftstrome bis 55° C. ergab sich ein Gewichtsverlust von 0,0614 gr oder 13,43% H_2O. Nach weiterem 2stündigem Erhitzen bei 100° steigerte sich der Gewichtsverlust auf 0,0816 gr oder 17,84%.

VI. 0,4346 gr verloren bei 6½stündigem Trocknen im Luftstrome, davon 1½ Stunden bei 100° C. 0,0774 gr oder 17,81% Wasser.

VII. 0,1576 gr der unter VI getrockneten Substanz ergaben 0,0205 gr CaO oder 9,29% Ca.

1) Zu diesem Trocknen habe ich ein mit Kork, Zu- und Ableitungsrohr versehenes leichtes Stöpselfläschchen benutzt, in welchem die Substanz gewogen, und welches im Wasserbade einer allmählich steigenden Temperatur ausgesetzt wird. Die Strahlpumpe saugt hierbei stets einen langsamen mittelst Schwefelsäure-Bimsteins getrockneten Luftstrom durch das Fläschchen.

2) Kiliani, Ber. d. d. chem. Ges. 14, 651. und 18, S. 1554; Barth u. Hlasiwetz, Ann. Chem. Pharm. 122. 101.

VIII. 0,4378 gr gaben bei $4^1/_2$stündigem Trocknen im Luftstrome, davon $1^1/_2$ Stunden bei 100° C., einen Gesammtverlust von 0,0764 gr Wasser oder 17,45%.

IX. 0,1504 gr der nach VIII getrockneten Substanz gaben nach dem Glühen 0,0196 gr CaO oder 9,31% Ca.

X. 0,1697 gr des ungetrockneten Salzes gaben beim Glühen 0,0186 gr CaO oder 7,83% Ca.

Berechnet:		Gefunden:						
A. für $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 5H_2O$		I.	III.	IV.	V.	VI.	VIII.	X.
Ca	7,69%	—	—	—	—	—		7,83%
$5H_2O$	17,31%	—	—	—	17,84%	17,81%	17,45%	—
$4H_2O$	13,86%	14,04%	13,53%	12,75%	—	—		—
B. für $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$				VII.		VIII.		
Ca	9,30%			9,29%		9,31%		
C. für $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + H_2O$					II.			
Ca	8,93%				8,93%			

Polarisation von galactonsaurem Kalk mit der aequiv. Menge Salzsäure, d. h. von freier Galactonsäure.

I. 5 gr galactonsaurer Kalk $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 5H_2O$, welche 3,7692 gr Galactonsäure $C_6H_{12}O_7$ enthalten, mit der aequivalenten Menge HCl in Wasser in der Kälte gelöst und zu 50 ccm Flüssigkeit aufgefüllt, zeigten im 200 mm Rohr im Q. K. App. folgende Scalentheile:

Zeit nach der Lösung	Abgelesene Scalentheile	Temperatur	$(\alpha)_D$
10—15 Min.	— 4,6	19,8°	— 10,56°
2 Stunden	— 5,2	17,2°	— 11,93°
5 Stunden	— 6,00	16,9°	— 13,77°
1 Tag	— 9,30	16°	— 21,34°
„	— 9,20	20°	— 21,11°
2 Tage	— 12,35	16,4°	— 28,33°
3 Tage	— 14,3	16°	— 32,82°
„	— 14,3	20°	— 32,82°
6 Tage	— 17,2	14°	— 39,47°
„	— 17,1	20°	— 39,24°
7 Tage	— 17,4	15°	— 39,93°
8 Tage	— 18,1	15°	— 41,54°
„	— 18,0	20°	— 41,31°
9 Tage	— 18,5	15°	— 42,46°
10 Tage	— 18,9	15°	— 43,38°
13 Tage	— 19,6	15,5°	— 44,98°
15 Tage	— 20,0	20°	— 45,90°
17 Tage	— 20,4	16°	— 46,82°

Es zeigt sich also, dass die aus dem Kalksalz mit der aequivalenten Menge Salzsäure frei gemachte Säure zuerst eine verhältnissmässig niedrige Drehung besitzt, und allmählich höher drehend wird.

Die specifische Drehung der frei gemachten Säure ist = — 10,56° gefunden und wäre wahrscheinlich noch niedriger gewesen, falls das Zersetzen des Salzes unter 20° C. bei starker Abkühlung vorgenommen wäre.

Auch die Enddrehung — 46,82° wäre jedenfalls noch höher gestiegen (wohl auf ca. 53°), wenn ich noch länger gewartet hätte (s. u.).

II. Einen anderen Theil der Flüssigkeit von I. erhitzte ich bald nach der Herstellung im zugeschmolzenen Kolben ½ Stunde lang im kochenden Wasserbade und polarisirte nach dem Erkalten im 400 mm langen Rohre unter Benutzung des grossen Apparates von Landolt-Laurent.

Tabelle der beobachteten Ablesungen.

Zeit nach der Lösung	Abgelesene Scalentheile	Temperatur	$(\alpha)_D$
sofort	— 17,54	22,5°	— 58,20°
etwas später	— 18,00	20°	— 59,67°
1 Tag	— 18,17	17,35°	— 60,23°
„	— 18,04	20,3°	— 59,80°
2 Tage	— 17,98	17,8°	— 59,60°
3 Tage	— 17,53	18°	— 58,11°
6 Tage	— 16,93	16,2°	— 56,12°
7 Tage	— 16,89	19°	— 55,99°
8 Tage	— 16,75	20°	— 55,53°
9 Tage	— 16,42	16°	— 54,43°
10 Tage	— 16,35	16,2°	— 54,20°
13 Tage	— 16,35	16,8°	— 54,20°
15 Tage	— 16,09	16,8°	— 53,34°

Hierauf unterbrach ich die Polarisation. Es zeigt sich also, dass die aus dem Salze freigemachte Säure $C_6H_{12}O_7$ allmählich in der Kälte und schnell bei 100° ihre Drehung sehr vermehrt, ferner dass die bei 100° erlangte Drehung bedeutend höher ist, als die in der Kälte erreichte, und dass die hohe Drehung nach und nach etwas zurückgeht und sich der in der Kälte erreichten nähert.

Wie sich aus dem später Folgenden ergiebt, ist die bei 100° erreichte Drehung annähernd diejenige

des Galactonsäurelactons; und die nach längerer Zeit sowohl in der nicht erwärmt gewesenen als auch in der erhitzt gewesenen Lösung erlangte Drehung 53,34^0 ist diejenige eines Gemenges von etwas Galactonsäurelacton $C_6 H_{10} O_6$, wie es sich, je nach den Bedingungen wohl etwas verschieden, allmählich in der Flüssigkeit, welche in einen Gleichgewichtszustand übergeht, herausgebildet.

Aus der Tabelle berechnet sich die spec. Drehung $(\alpha)_D$ auf die Säure $C_6H_{12}O_7$ bezogen zu — 58,2^0 nach der Formel:

$$(\alpha)_D = - \frac{17,54 \times 50}{3,7692 \times 4} = - 58,2$$

und auf das Lacton, $C_6H_{10}O_6$ bezogen, von welchem 3,4251 gr in 5 gr galactonsaurem Calcium enthalten sind, zu — 64,05^0 nach

$$(\alpha)_D = \frac{- 17,54 \times 50}{3,4251 \times 4} = - 64,05^0.$$

Polarisation des galactonsauren Calciums.

Galactonsaurer Kalk dreht in conc. wässeriger Lösung ganz schwach rechts, nämlich + 0,25 Scalentheile im 400 mm langem Rohre des Q. K. App., und zeigt bei Temperaturerhöhung auf ca. 40^0 C. keine wesentliche Aenderung dieser Drehung. Da eine conc. Lösung, wie früher angegeben, 0,76$^0/_0$ galactonsauren Kalk enthält, so berechnet sich die specifische Drehung $(\alpha)_D$ zu + 2,85^0 nach der Formel:

$$(\alpha)_D = \frac{0,25 \times 0,346 \times 100}{0,76 \times 4} = + 2,85^0$$

Die Drehung der an Calcium gebundenen Säure berechnet sich, da 0,76 gr des Kalksalzes 0,573 gr Galactonsäure, $C_6H_{12}O_7$, entsprechen zu + 3,77^0 nach der Formel:

$$(\alpha)_D = \frac{+ 0,25 \times 0,346 \times 100}{0,573 \times 2} = + 3,77^0$$

Diese beiden Werthe für galactonsauren Kalk und an Kalk gebundene Galactonsäure machen keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit, da bei diesen kleinen Zahlen Ablesungsfehler zu grossen Einfluss haben.

Darstellung des krystallisirten Galactonsäurelactons.

Den Rest des galactonsauren Kalkes zersetzte ich auf dem Wasserbade genau mit Oxalsäure, filtrirte und engte das Filtrat auf dem Wasserbade bis zum dünnen Syrup ein. Eine kleine Menge der Flüssigkeit hatte an der Luft Spuren von Krystallen abgeschieden, und, als mit diesen die über conc. H_2SO_4 befindliche Flüssigkeit geimpft wurde, schied sich in dieser nach einigen Stunden eine kleine Quantität schöner, krystallinischer, seidenglänzender Fäden von 1—2 cm Länge ab.

Eine kleine Portion von diesen Krystallen brachte ich auf Thon über conc. H_2SO_4 und fand als ihren Schmelzpunkt nach 8 Tagen 118^0—123^0, 4 Monate später 123^0—125^0.

Den übrigen Theil der Flüssigkeit dampfte ich sammt dem Rest der ausgeschiedenen Krystalle auf dem Wasserbade bis zum dicken Syrup ein, nahm diesen Syrup mit erwärmten absolutem Alkohol auf, filtrirte und liess den Alkohol bei ca. 40^0 C. verdunsten, bis sich Spuren von ausgeschiedenen weissen Krystallen am Rande der Porzellanschale zeigten. Ueber conc. Schwefelsäure gebracht und zuweilen durchgerührt, erstarrte das Ganze bis zum folgenden Tage zu einer krystallinischen, weissen Masse, welche auf porösen Thon gebracht wurde.

Den Schmelzpunkt dieser Krystalle fand ich im Gegensatz zu dem oben gefundenen Schmelzpunkte der zuerst ausgeschiedenen Krystalle verhältnissmässig niedrig, nämlich bei 64^0—65^0 C.

Da sich bei der Titration dieser Krystalle eine nicht genau stimmende Analyse ergab, so trocknete ich dieselben im Luftstrome längere Zeit bei allmählich ansteigender Temperatur, zuletzt bei 80° C., indem ich vor jedesmaligem Steigern der Temperatur den Schmelzpunkt bestimmte. Da sich während der letzten Trockenperiode eine Aenderung des Schmelzpunktes, welcher auf ca. 91° gestiegen war, nicht mehr einstellte, so unterbrach ich das Trocknen.

Eine Probe dieser getrockneten Krystalle zerfloss an der Luft innerhalb 2—3 Tagen zu syrupösen Tropfen, welche nach einer Zeit von 14 Tagen wieder krystallinisch erstarrten.

Verbrennung der getrockneten Substanz:

I. 0,2390 gr Substanz gaben 0,3512 gr CO_2 und 0,1245 gr Wasser.

II. 0,2411 gr des Lactons gaben 0,3582 gr CO_2 und 0,1307 gr Wasser.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_6H_{10}O$	I.	II.
C = 40,44%	40,08%	40,52%
H = 5,62%	5,97%	6,02%
O = 53,93%	—	—
100,00		

Die getrocknete krystallisirte Substanz vom Schmelzpunkt 91° ist also das Galactonsäurelacton von der Formel $C_6H_{10}O_6$.

Titration des getrockneten Galactonsäurelactons.

I. 0,2364 gr des getrockneten Lactons zeigten nach dem Lösen in einer reichlichen Quantität Wasser und nach dem Zusatz von Rosolsäure Röthung mit 1,2 ccm Alkalilösung und erforderten bis zur dauernden Neutralität im ganzen 15,7 ccm Alkalilösung, welche 4 ccm $^1/_3$ Normaloxalsäure entsprechen und, da 1 ccm $^1/_3$ Normaloxalsäure = 0,059333 gr Galactonsäurelacton ist, so sind 0,23733 gr oder 100,4 % wiedergefunden, oder

aber es sind 4 ccm $^1/_3$ Normaloxalsäure statt der berechneten 3.98 ccm gebraucht.

Die anfänglich verbrauchten 1,2 ccm, welche 0,32 ccm Drittelnormallösung entsprechen, zeigen an, dass 0,0189856 gr oder 8,31 $^0/_0$ des Lactones sich als Säure, $C_6H_{12}O_7$, in der Flüssigkeit befunden hatten.

II. 0,4145 gr erforderten, in Wasser gelöst, bald nachher bis zur vollständigen Sättigung in der Wärme 26,33 ccm Alkalilösung, welche 7,05 ccm $^1/_3$ Normalsäure entsprechen; es fanden sich also wieder 0,4183 gr statt 0,4145 gr. In der Kälte waren bis zur ersten Röthung mit Rosolsäure 0,5 ccm Alkalilösung = 0,13 ccm Drittelnormallösung, welche 0,07713 gr oder 1,88 $^0/_0$ des angewandten Lactones entsprechen, erforderlich gewesen.

Aus diesen beiden Versuchen lässt sich der Schluss ziehen, dass das Lacton sich als solches in Wasser löst und dass ein kleiner Theil desselben sofort (1,88$^0/_0$ siehe Vers. II) unter Wasseraufnahme in die Säure übergeht. Wenn die wässerige Lösung etwas länger steht oder langsamer titrirt wird, geht etwas mehr des Lactons (8,33$^0/_0$ siehe Vers. II) in Säure, $C_6H_{12}O_7$, über, bis sich schliesslich ein Gleichgewichts-Zustand einstellt.

Polarisation des Galactonsäurelactons.

1,3692 gr des krystallisirten Lactones, welches, wie sich später herausstellte, die Formel $C_6H_{10}O_6 + H_2O$ besitzt, löste ich in der Kälte zu 20 ccm Flüssigkeit auf. Ich polarisirte im 200 mm langen Rohr unter Benutzung des Q. K. Apparates. Die erste Ablesnng ergab ungefähr 10 Minuten nach dem Auflösen — 25,4 Scalentheile und nach 24 Stunden noch — 25,2 Scalentheile Linksdrehung.

Nach starkem Erwärmen auf ca. 70^0 zeigte sich eine Linksdrehung von nur — 24,6 Scalentheilen und nach dem Abkühlen auf 19^0 wieder — 25,3 Scalentheile.

Hieraus berechnet sich die specifische Drehung $(\alpha)_D^{20}$ zu — 64,19° für $C_6H_{12}O_7$

nach der Formel

$$(\alpha)_D = \frac{-25,4 \times 0,346 \times 20}{1,3692 \times 2} = -64,19^0$$

Auf Lacton, $C_6H_{10}O_6$, selbst berechnet ist $(\alpha)_D^{20} =$ — 70,7°

nach der Formel

$$(\alpha)_D^{20^0} = \frac{-25,4 \times 0,346 \times 20}{1,2434 \times 2} = -70,7^0$$

Bei diesem Versuche hat sich zugleich gezeigt, dass eine Erhöhung der Temperatur über 20° auf die Drehung des Lactons nur wenig einwirkt und zwar in der Art, dass bei sehr hoher Temperatur die Linksdrehung etwas abnimmt.

Herstellung einer neuen Quantität Galactonsäurelacton.

Um die Titrationen mit mehr Substanz zu wiederholen und um zu constatiren, ob das Product, welches früher in asbestähnlichen Fäden auskrystallisirt war und einen Schmelzpunkt von ca. 123° hatte, vielleicht die krystallisirte Galactonsäure $C_6H_{12}O_7$ war, welche Kiliani beschreibt (s. das.) und welche nach dessen Angabe auf dem Wasserbade bei 95—100° schmilzt, so oxydirte ich eine neue Portion Galactose mit Brom.

60 gr reine Galactose, 80 gr Brom und 500 gr Wasser liess ich 2 Tage lang bei 40° stehen, bis sich alles Brom unter häufigem Umschütteln gelöst hatte. Ich erhitzte dann die Flüssigkeit auf 60—70°, leitete Schwefelwasserstoff ein, bis kein freies Brom mehr vorhanden war, und entfernte den grössten Theil der gebildeten HBr mit Bleiglätte.

Das Filtrat kochte ich mit $CaCO_3$, wobei keine Bräunung eintrat, während, wie früher angegeben, Be-

handeln mit Kalk und CO_2 starke Braunfärbung veranlasst.

Nach dem Digeriren mit Knochenkohle dampfte ich die Flüssigkeit bis zur beginnenden Salzhaut ein. Beim Erkalten krystallisirte dann das Salz in schönen weissen Täfelchen aus. Nach einmaligem Umkrystallisiren bekam ich eine Ausbeute von 59 gr des Kalksalzes, also ähnliche Ausbeute wie oben.

Durch Absaugen und nochmaliges Umkrystallisiren erhielt ich es frei von Brom.

Die Analyse dieses Salzes stimmte auf die Formel $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 5\,H_2O$ und bestätigte, dass bei 100^0 im Luftbade (nicht im Strome trockener Luft) nur 4 Molecüle Krystallwasser entweichen.

0,2480 gr des Salzes verloren bis zur Gewichtsconstanz bei 100^0 getrocknet, 0,0335 gr Wasser = 13,57 $^0/_0$ und gaben geglüht 0,0264 gr CaO = 0,01886 gr oder 7,60 $^0/_0$ Ca. Die Formel $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 5\,H_2O$ verlangt für 4 H_2O 13,84 $^0/_0$ und 7,69 $^0/_0$ Ca.

Ich zersetzte jetzt dieses Salz, wie früher, mit Oxalsäure, dampfte ein, nahm mit warmem, absolutem Alkohol den Syrup auf, filtrirte von Spuren Unreinigkeit ab, dampfte bis zum Syrup ein, setzte Wasser zu und dampfte nochmals, um etwaige Esterbildung zu zerstören, bis zum noch ziemlich dünnen Syrup ein, welcher sich während einiger Tage nicht änderte. In einem Tropfen dieses Syrups bildeten sich beim Impfen mit etwas Galactonsäurelacton Krystalle, welche viel compacter aussahen als die früher erhaltenen, und Impfung mit diesen veranlasste, als der obige Syrup noch mehr concentrirt worden war, Abscheidung von zahlreichen Krystallen; letztere vermehrten sich sehr schnell und unter lebhaftem Freiwerden von Wärme, als ich eine kleine Quantität Wasser hineinrührte.

Nach möglichster Beendigung der Krystallisation und dem Stehen an der Luft, wurde die Masse auf

Thon gestrichen und das Abgenommene am folgenden Tage über H_2SO_4 gebracht.

Bei näheren Krystallisationsversuchen, die mit Tropfen auf Objectträgern zum Theil an der Luft, zum Theil in feuchter Kammer vorgenommen wurden, zeigte sich, dass in concentrirterer Lösung sich strahlige Krystallisationen bilden, in dünneren dagegen derbe compacte Krystalle, welche Würfeln nicht unähnlich sehen.

Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 65^0 C. Die Analysen zeigten die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_7$, also diejenige der eigentlichen Galactonsäure; jedoch zeigte es sich beim Titriren, dass nicht die eigentliche Galactonsäure, sondern ein wasserhaltiges Lacton oder ein Lactonhydrat ($C_6H_{10}O_6 + H_2O$) vorlag, welches beim Trocknen im Luftstrome H_2O verliert und zu dem gewöhnlichen Lacton $C_6H_{10}O_6$ vom Schmelzpunkt 90^0—92^0 wird. Dieses getrocknete Lacton zieht an der Luft Feuchtigkeit an und zerfliesst zu syrupösen Tropfen, welche bald wieder krystallinisch erstarren; es verhält sich also ganz wie das bei der ersten Darstellung gewonnene Lacton. Das Lactonhydrat (Schmelzpunkt 65^0) dagegen scheint an der Luft beständig zu sein.

Wasserbestimmung in den erhaltenen Krystallen.

I. 1,1532 gr Substanz verloren nach im ganzen 13stündigem Trocknen im Luftstrom bei anfangs niedriger, dann sehr allmählich bis auf 85^0 gesteigerter Temperatur bis zur annähernden Gewichtsconstanz 0,1030 gr oder 8,93$^0/_0$ Wasser.

II. 0,936 gr des Lactones verloren bei im ganzen 12stündigem Trocknen unter den in I. angegebenen Bedingungen 0,0831 gr oder 8,87$^0/_0$ Wasser.

Es berechnet sich 9,2$^0/_0$ Wasser für die Formel $C_6H_{10}O_6 + H_2O$.

Bei dieser Trocknung zeigte sich allmählich zunehmende Sinterung.

Titration des Lactonhydrates.

I. 1,1532 gr Substanz, welche durch Trocknen in Anhydrid verwandelt waren (s. ob.), brauchten sofort nach der Lösung bis zur eintretenden Röthung mit Rosolsäure nur 1 Tropfen Alkalilösung. Mit Alkali kochend übersättigt und nach dem Abkühlen mit Oxalsäure zurücktitrirt, hatte die Flüssigkeit 19 ccm Alkali = 18,01 ccm $^1/_3$ Normalsäure gesättigt.

II, 0,6579 gr ungetrocknete Substanz brauchten, in Wasser gelöst, nur 1,2 ccm Alkalilösung bis zur eintretenden Röthung mit Rosolsäure. In der Hitze mit Alkalilösung übersättigt, wurde nach dem Erkalten die Flüssigkeit mit $^1/_3$ Normalsäure zurücktitrirt, wobei 10,84 ccm Alkalilösung, entsprechend 10,275 ccm $^1/_3$ Normalsäure sich als erforderlich ergaben.

III. 0,6295 gr ungetrocknete Substanz brauchten sehr schnell gelöst und titrirt, zur Abstumpfung des als Säure gelösten Lactones nur 1 ccm Alkalilösung. Beim Uebersättigen in der Hitze und Zurücktitriren in der Kälte mit $^1/_3$ Normalsäure waren 10,41 ccm Alkali, welche 9,87 ccm $^1/_3$ Normalsäure entsprechen, erforderlich.

Angewandte Substanz	Berechnete Menge $^1/_3$ Normalsäure		Gefunden:
	für $C_6H_{10}O_6$	für $C_6H_{10}O_6 + H_2O$	
I. 1,1532 gr	19,55 ccm	17,65 ccm	18,01 ccm
II. 0,6579 gr	11,75 ccm	10,07 ccm	10,27 ccm
III. 0,6295 gr	10,61 ccm	9,64 ccm	9,87 ccm

Die Titrirung ergiebt folglich unzweifelhaft, dass die Substanz die Formel $C_6H_{10}O_6 + H_2O$ hat, und dass dieselbe nicht etwa die krystallisirte Säure, sondern ein Lactonhydrat ist.

Wenn die Substanz ein Lactonhydrat ist, so muss sie auch die dem Lacton eigene hohe Drehung geben, und dieses bestätigte sich.

Ich löste 1,4 gr derselben in der Kälte zu 20 ccm Flüssigkeit und fand 10 Minuten nach der Lösung bei Benutzung eines 200 mm langen Rohres eine Linksdrehung von — 26,50, nach 3 Tagen eine solche von — 26,00 Scalentheilen. Hieraus berechnet sich die specifische Drehung $(\alpha)_D^{20}$ zu — $65,5^0$ und nach 3 Tagen zu — $64,3^0$ nach den Formeln:

$$(\alpha)_D^{20^0} = \frac{-26,5 \times 0,346 \times 20}{1,4 \times 2} = -65,5^0$$

und $$(\alpha)_D^{20^0} = \frac{-26,00 \times 0,346 \times 20}{1,4 \times 2} = -64,3^0.$$

Diese Werthe stimmen mit den oben für $C_6H_{12}O_7$ gefundenen überein und erhöhen sich entsprechend, falls man in die Rechnung das Gewicht für das Anhydrid, $C_6H_{10}O_6$, einführt, nämlich auf — $72,1^0$ resp. auf — $70,8^0$.

Es existirt somit das Galactonsäurelacton in zwei Gestalten:

a) wasserfrei mit dem Schmelzpunkt von ca. 92^0 C. und

b) mit 1 Molecül Wasser und dem Schmelzpunkt 65^0 C.

Beide besitzen, wenn man sie auf Galactonsäure $C_6H_{12}O_7$ berechnet, dieselbe specifische Drehung:

a. $(\alpha)_D = -64,19^0$.

b. $(\alpha)_D = -65,50^0$ bezw. — $64,3^0$.

Auf Galactonsäurelacton berechnet, ist die specifische Drehung $(\alpha)_D$ a) $= -70,7^0$.
b) $= -72,1^0$ bezw. — $70,8^0$.

Krystalle von wirklicher Galactonsäure, über welche Kiliani berichtet[1]), habe ich nicht erhalten, und ich glaube, dass die von Kiliani erwähnte krystallisirte Säure das krystallisirte Lactonhydrat gewesen ist.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 18. pag. 1551.

Arabonsäure.[1])

Herstellung und Polarisation von arabonsaurem Calcium.

I. 8 gr Arabinose wurden mit 50 gr Wasser und 16 gr Brom erhitzt, bis die Flüssigkeit farblos war; bald darauf wurde der grösste Theil der gebildeten Bromwasserstoffsäure mit Bleiweiss, der Rest mit kohlensaurem Silber entfernt, die Flüssigkeit mit Calciumhydroxyd und Kohlensäure behandelt und nach dem Filtriren eingedampft. Bald schied sich das arabonsaure Calcium in schönen, kleinen, weissen Krystallen ab.

Die Analyse des lufttrockenen Kalksalzes stimmt auf die Formel $(C_5H_9O_6)_2Ca + 4 H_2O$.[2])

0,2545 gr verloren bei 4stündigem Trocknen bis zur Gewichtsconstanz bei 100° C. 0,0415 gr oder 16,31% Wasser und gaben geglüht 0,0319 gr CaO, entsprechend 0,022786 gr oder 8,95% Ca.

Berechnet für $(C_5H_9O_6)_2Ca + 4 H_2O$		Gefunden:
H_2O	16,29%	16,31%
Ca	9,05%	8,95%

II. 2 gr dieses Salzes (enthaltend 1,5023 gr Arabonsäure $C_5H_{10}O_6$) zeigten in der Wärme in Wasser zu 40 ccm gelöst und im 400 mm Rohr polarisirt im Q. K. App. eine Rechtsdrehung von 1,2 Scalentheilen bei 18°—20° C. Nach längerem Liegen bei ca. 10° C. hatten sich im Rohre schöne Krystalle abgeschieden.

Die spec. Drehung berechnet sich demnach zu:

$$(\alpha)_D = \frac{1,2 \times 0,346 \times 40}{2 \times 4} = + 2,076^0$$

und für die im Ca-Salz gebundene Säure $C_5H_{10}O_6$ zu + 2,76°[3]) nach der Formel:

[1]) R. W. Bauer, Journ. für pr. Chem. (2) 30, pag. 379 und 34, pag. 47; Kiliani, Ber. d. d. chem. Ges. 19, pag. 3029.

[2]) Kiliani fand 5 H_2O.

[3]) E. W. Allen (Ann. Chem. 260. S. 312) fand für das bei 100° C. getrocknete arabonsaure Strontium $(C_5H_9O_6)_2$ Sr die

$$(\alpha)_D = \frac{1,2 \times 0,346 \times 40}{1,5023 \times 4} = 2,76^0.$$

V. Rhamnonsäure.[1])

55 gr Rhamnose[2]) löste ich in einem Kolben in der 3 fachen Menge Wasser und setzte 80 gr Brom zu. Das Brom löste sich bei tüchtigem anhaltenden Umschütteln bei einer Temperatur von ca. 20° C. in einigen Stunden vollständig auf. Ich erwärmte dann die dunkelrothe Flüssigkeit eine Zeit lang in kochendem Wasserbade, bis sie gelb geworden war. Da dieselbe mit Fehling'scher Lösung deutliche Abscheidung von Kupferoxydul gab, so setzte ich nochmals 5 gr Brom zu und erhitzte wieder bis zum Gelbwerden der Flüssigkeit. Ich fuhr so fort, bis im ganzen 90 gr Brom zugesetzt waren. Da jetzt mit Fehling'scher Lösung keine wesentliche Reaction mehr eintrat, und die Flüssigkeit andererseits von unverbrauchtem Brom noch roth gefärbt war, so verjagte ich dieses in einer flachen Porzellanschale auf kochendem Wasserbade unter ununterbrochenem Umrühren der Flüssigkeit. Darauf verdünnte ich die Flüssigkeit, neutralisirte, um die gebildete HBr zu entfernen, mit Bleiweiss, filtrirte

---

spec. Drehung + 1,96°, woraus für die im Sr-Salz gebundene Säure die spec. Drehung + 2,47° resultirt.

[1]) Malin, Ann. Chem. 145, pag. 197. Will u. Peters, Ber. d. d. chem. Ges. 22 p. 16,96 und 21 p. 1813. Rayman, Ber. d. d. chem. Ges. 21, pag. 2047.

[2]) Die zu diesem Versuche angewandte Rhamnose verdankt Herr Professor B. Tollens Herrn Professor E. Fischer in Würzburg, welcher die grosse Freundlichkeit hatte, 1 kgr dieses schönen Zuckers in fast reinem Zustande zu schicken. Vor der Anwendung habe ich die Rhamnose 3 Mal unter Zusatz reiner Knochenkohle umkrystallisirt und so grosse, schöne, weisse Krystalle erhalten.

und presste den Bleiniederschlag ab. Nach Entfernung des noch gelösten Bleies als PbS behandelte ich die Flüssigkeit mit etwas Knochenkohle, welche übrigens wenig wirkte. Darauf neutralisirte ich, da die Strontiumsalze im Allgemeinen eine grössere Krystallisationsfähigkeit besitzen, als die mancher anderer Basen, mit Strontiumhydroxyd in der Wärme auf dem Wasserbade, wobei stärkere Braunfärbung eintrat.[1]) Nach Beseitigung des Ueberschusses von Strontiumhydroxyd mittelst CO_2 dampfte ich die noch etwas braun gefärbte Flüssigkeit ein, fällte dann das rhamnonsaure Strontium durch Alkohol aus und krystallisirte das voluminöse Salz, um den Rest des Bromstrontiums zu entfernen, mehrmals um. Es gelang auf diese Weise, 30 gr eines ziemlich farblosen Salzes zu gewinnen.

30 gr Rhamnose, welche ich unter sonst gleichen Umständen mit 30 gr Brom (also nur dem gleichen Gewicht) behandelte, ergaben eine Ausbeute von nur wenigen gr des Salzes, und ausserdem wurden 8 gr nicht angegriffene Rhamnose wieder erhalten.

Das, wie vorhin beschrieben, gewonnene Strontiumsalz der Rhamnonsäure zeigte unter dem Microscope deutliche, schön ausgebildete Sphärokrystalle. Es gelang mir später, eine kleine Portion derselben durch Behandlung in feuchter Kammer dahin zu bringen, dass sie im polarisirten Lichte unter dem Microscop charakteristische dunkle Kreuze zeigten.

Leichter krystallisirt das Ammoniumsalz, wie sich später herausstellte.

Dasselbe stellte ich her durch Sättigen von in Wasser gelöstem Rhamnonsäurelacton, welches ich, wie unten beschrieben, krystallisirt bekommen hatte, mit Ammoniak. Nach dem Eindampfen der Flüssigkeit zum Syrup auf dem Wasserbade, zuletzt bei gewöhn-

---

[1]) Will und Peters hatten das Baryum- und Calciumsalz nur als unkrystallinische Massen erhalten.

licher Temperatur über conc. H_2SO_4 zeigte sich nach 2 Tagen zuerst am Rande der Porzellanschale ein runder, unscheinbarer Fleck von Krystallbildung, und nach dem Durchrühren krystallisirte die ganze Menge in einigen Stunden. Das Salz wusch ich mit warmem absolutem Alkohol aus, worin es sich nicht zu lösen scheint.

Das Natriumsalz und das Zinksalz konnte ich trotz grosser Mühe nur in kugligen, warzigen Massen, welche annähernd krystallinisch zu sein schienen, bekommen.

Das Kaliumsalz konnte ich, obgleich ich mich lange damit beschäftigt habe, nicht einmal in dieser annähernd krystallinischen Form herstellen.

Das Calciumsalz versuchte ich ebenfalls herzustellen, aber es krystallisirte augenscheinlich noch schlechter als das Strontiumsalz, weshalb ich mich nicht weiter damit beschäftigte.[1])

Das Ammoniumsalz und das Strontiumsalz habe ich analysirt.

Rhamnonsaures Ammonium.



$C_6H_{11}O_6 . NH_4$.

0,2251 gr, welche 8 Tage im offenen Tiegel an der Luft standen, verloren an Gewicht 0,9 mgr, also 0,4% Wasser.

Zur Stickstoffbestimmung destillirte ich das Salz mit Natronlauge, indem ich 10 ccm $^1/_3$ Normaloxalsäure vorlegte und nach beendeter Destillation die nicht durch das entwickelte NH_3 gesättigte Oxalsäure zurücktitrirte.

I. 0,3053 gr Ammoniumrhamnonat sättigten 4,48 ccm $^1/_3$ Normalsäure = 0,02091 gr Stickstoff oder 6,85 %.

---

[1]) Auch Will und Peters erhielten das Calciumsalz und das Baryumsalz nur als nicht krystallisirte Massen.

II. 0,4067 gr des Salzes sättigten 5,98 ccm $^1/_3$ Normalsäure = 0,02791 gr N oder 6,86 %.

Die Formel $C_6H_{11}O_6NH_4$

verlangt:	Gefunden:
7,11 % N	I. 6,85 % II. 6,86 %.

Das Salz ist demnach wasserfrei, oder es hält höchstens $^1/_2$ Molecül Wasser. (Für $C_6H_{11}O_6 . NH_4 + ^1/_2$ aq. berechnen sich 6,79 % Stickstoff.

Rhamnonsaures Ammoniak entwickelt mit Zinkoxyd gekocht oder auch auf kochendem Wasserbade damit erhitzt, ammoniakalische Dämpfe.

Rhamnonsaures Strontium.

$(C_6H_{11}O_6)_2Sr + 7$ oder $7^1/_2$ H_2O.

Um den Wassergehalt des Strontiumrhamnonats zu finden, trocknete ich dasselbe im Luftstrome bei allmählich ansteigender Temperatur, zuletzt bei 100° C.

I. a. 0,3285 gr Substanz zeigten nach 4stündigem Trocknen, davon eine Stunde bei 100° C., einen Gewichtsverlust von 0,0776 gr. Nach fernerem $1^1/_2$-stündigem Trocknen bei 100° zeigte sich eine weitere Abnahme von 0,001 gr, worauf bei weiterem Trocknen keine Gewichtsabnahme mehr eintrat. Der Gesammtverlust betrug also 0,0786 gr, welcher einem Wassergehalt von 23,92% entspricht.

b. 0,2336 gr dieser getrockneten Substanz gaben mit Schwefelsäure abgedampft und geglüht 0,0982 gr $SrSO_4$ = 0,0468 gr oder 20,03% Sr.

II. a. 0,3985 gr verloren bei mehrstündigem Trocknen im Luftstrom bei 100° C. 0,0920 gr = 23,09% H_2O.

b. 0,2930 gr des getrockneten Salzes gaben 0,1242 gr $SrSO_4$ oder 20,2% Sr.

III. a. 0,3912 gr verloren im Luftstrome 0,0942 gr oder 24,08% H_2O.

b. 0,2827 gr der getrockneten Substanz gaben 0,1174 gr $SrSO_4$ oder 19,8% Sr.

Ueber conc. H_2SO_4 verwittert das Salz bei gewöhnlicher Temperatur.

IV. 0,3772 gr hatten nach 14 Tagen 0,0856 gr, nach weiteren 14 Tagen noch 0,0014 gr, nach ferneren 14 Tagen noch 0,0006 gr, insgesammt also 0,0876 gr oder 23,22°/₀ Wasser verloren.

V. Strontiumbestimmung in dem wasserhaltigen Salze.

0,3671 gr gaben 0,1171 gr $SrSO_4$ = 15,20°/₀ Sr.

Berechnet:		Gefunden:				
für $(C_6H_{11}O_6)_2Sr + 7H_2O$	$(C_6H_{11}O_6)_2Sr + 7^1/_2H_2O$	I.	II.	III.	IV.	V.
H_2O 22,05 pCt.	23,26 pCt.	23,92 pCt.	23,10 pCt.	24,08 pCt.	23.22 pCt.	—
Str. 15,31 pCt.	15,04 pCt.					15,20 pCt.
für $(C_6H_{11}O_6)_2Sr$		I.	II.	III.		
Sr 19,6 pCt.		20,03 pCt.	20,2 pCt.	19,8 pCt.		

Herstellung des krystallisirten Rhamnonsäurelactons $[C_6H_{10}O_5]$

Um das Lacton herzustellen, zersetzte ich den Rest des rhamnonsauren Strontiums vorsichtig mit H_2SO_4 und engte die vom entstandenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zum mässig dicken Syrup ein. Am folgenden Tage war das Ganze zu einer festen, weissen Masse krystallisirt. Dieses war das Lacton der Rhamnonsäure. Ich löste dasselbe mit warmem absolutem Alkohol, filtrirte die Lösung von Spuren von Unreinigkeit und unzersetzt gebliebenem Strontiumsalz ab und liess den Alkohol über H_2SO_4 verdunsten.

Das Lacton krystallisirte leicht in schönen, lockeren Stäbchen. Ich befreite die Krystalle durch Absaugen mit der Luftpumpe von noch vorhandener Mutterlauge, und wusch dieselben mit etwas absolutem Alkohol und dann mit Aether aus. Im letzteren scheint das Lacton

kaum löslich zu sein. Die so erhaltenen sehr schönen, glitzernden, sich locker anfühlenden nadeligen Krystalle befreite ich von anhängendem Aether, indem ich sie 3 Tage über conc. H_2SO_4 stehen liess.

Eine Probe dieser so getrockneten Substanz trocknete ich $1^1/_2$ Stunden lang im Luftstrome bei 80°—100° C. Es konnte keine Gewichtsabnahme constatirt werden.

Durch mehrere Versuche fand ich, dass dieses Lacton bei 150°—151° C. schmilzt, ohne sich vorher zu bräunen.

Rayman [1]) fand als Schmelzpunkt 140°—142° C. und Erweichen bei 135° C. Will und Peters [2]) fanden 148° C.

Es reducirte Fehling'sche Lösung nicht, auch nicht, nachdem seine Lösung zuvor mit Salzsäure im kochenden Wasserbade ca. eine halbe Stunde lang erwärmt war.

Es besitzt die Formel $C_6H_{10}O_5$.

I. 0,2296 gr gaben 0,3752 gr CO_2 und 0,1368 gr H_2O.
II. 0,2263 gr gaben 0,3680 gr CO_2 und 0,1315 gr H_2O.

Berechnet:		Gefunden:	
für $C_6 H_{10} O_5$		I.	II.
C_6	44,44%	44,56%	44,35%
H_{10}	6,17%	6,62%	6,46%
O_5	49,39%	48,82%	49,19%
	100,00	100,00	100,00

Titrirung des Rhamnonsäurelactones.

Zum Titriren des Rhamnonsäurelactones diente $^1/_3$ Normaloxalsäure und eine Alkalilösung, von welcher 37,4 ccm 10 ccm der $^1/_3$ Normalsäure entsprechen.

1 ccm dieser Lösung entsprach also 0,01444 gr Rhamnonsäurelacton oder 0,01604 gr Rhamnonsäure $[C_6H_{12}O_6]$.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 2046.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 21, p. 1813.

I. 0,568 gr Rhamnonsäurelacton wurden in Wasser gelöst und nach 3 Tagen mit Rosolsäure versetzt. 1,3 ccm der verdünnten Alkolilösung brachten Röthung hervor; doch nahm die Farbe wieder ab und blieb erst permanent, als viel mehr Alkali hinzugegeben war. Es wurde mit Ueberschuss von Alkali 5 Minuten lang gekocht und dann $^1/_3$ Normalsäure hinzugesetzt, bis eben zur Farbenänderung. Es berechnete sich als Gesammtverbrauch an Alkalilösung 38,81 ccm. Diese entsprechen 38,81 $\times$ 0,01444 gr oder 0,5604 gr Lacton, statt der angewandten 0,568 gr. Die kleine zur Röthung im Anfange nöthige Menge Alkalilösung entspricht 1,3 $\times$ 0,01604 gr oder 0,02085 gr vorhanden gewesener Säure [$C_6H_{12}O_6$] oder 3,30% des angewandten Lactones.

II. 0,568 gr Rhamnonsäurelacton erforderten sofort nach dem Lösen bis zur Röthung mit Rosolsäure 0,15 ccm und im Ganzen 38,84 ccm Alkalilösung. 38,84 ccm entsprechen 38,84 $\times$ 0,01444 gr = 0,5608 gr Rhamnonsäurelacton, statt 0,568 gr und 0,15 ccm Alkali zeigen 0,002406 gr Rhamnonsäure oder 0,38% des angewandten Lactones an.

Eine weitere gewogene Quantität Rhamnonsäurelacton, welche in Wasser gelöst war, zeigte nach achttägigem Stehen Schimmelbildung, so dass ich eine Titrirung derselben unterliess.

Polarisation des Rhamnonsäurelactones. [$C_6H_{10}O_5$].

I. 2,272 gr des Rhamnonsäurelactones löste ich in der Kälte zu 40 ccm Flüssigkeit und polarisirte im 200 mm Rohre des Q. K. App.

Abgelesene Scalentheile		Temperatur
sofort nach dem Auflösen .	— 12,5	19° C.
1 Tag	— 12,5	17° „
2 Tage	— 12,3	16° „
3 Tage	— 12,3	20° „

$$(\alpha)_D = \frac{-12,5 \times 0,346 \times 40}{2,272 \times 2} = -38,07^0$$ [1]

$$(\alpha)_D = \frac{-12,3 \times 0,346 \times 40}{2,272 \times 2} = -37,46^0$$

Führt man nicht das Gewicht des Lactones, $C_6H_{10}O_5$, sondern dasjenige der ihm entsprechenden Säure, $C_6H_{12}O_6$, in die Rechnung ein, so resultiren nach

$$(\alpha)_D = \frac{-12,5 \times 0,346 \times 40}{2,5244 \times 2} = -34,26^0$$

und $$(\alpha)_D = \frac{-12,3 \times 0,346 \times 40}{2,5244 \times 2} = -33,70^0$$

etwas geringere Zahlen, welche zur Vergleichung mit den Zahlen der Säure aus dem Strontiumsalze geeignet sind.

II. Den nicht zur Polarisation benutzten Theil der Flüssigkeit erhitzte ich $^1/_2$ Stunde lang im kochenden Wasserbade im zugeschmolzenen Kolben und polarisirte ihn nach dem Erkalten im 200 mm Rohr.

Abgelesene Scalentheile

sofort nach dem Auflösen — 12,7 bei 20,4° C.
3 Tage . . . . — 12,4 bei 18° C.

$$(\alpha)_D = \frac{-12,7 \times 0,346 \times 40}{2,272 \times 2} = -38,68^0$$

und $$(\alpha)_D = \frac{-12,4 \times 0,346 \times 40}{2,272 \times 2} = -37,77^0.$$

Bei Einführung der Zahl für Rhamnonsäure resultiren niedrigere Zahlen.

Polarisation von freier Rhamnonsäure d. h. von rhamnonsaurem Strontium mit der aequivalenten Menge Salzsäure.

I. 5 gr rhamnonsaures Strontium löste ich in der Kälte mit der aequivalenten Menge Salzsäure in Wasser zu 50 ccm Flüssigkeit auf. Einen Theil der Flüssigkeit polarisirte ich im 400 mm Rohre sofort.

---

[1]) Raymann (l. c.) fand $(\alpha)_D = -39,04^0$ und $39,08^0$.

Tabelle der beobachteten Ablesungen.

Zeit nach der Lösung	Abgelesene Scalentheile	Temperatur	$(\alpha)_D$
10 Min.	— 5,5	20,3°	— 7,67°
15—18 Min.	— 6,7	„	— 9,35°
„	— 8,00	„	— 11,16°
23 Min.	— 9,3	„	— 12,97°
33 Min.	— 11,3	„	— 15,76°
38 Min.	— 12,1	„	— 16,88°
2 Stunden	— 20,0	„	— 27,9°
3½ „	— 21,0	„	— 29,30°
1 Tag	— 21,0	18°	— 29,30°
3 Tage	— 21,1	16°	— 29,40°
5 Tage	— 20,95	16,5°	— 29,21°

II. Den andern Theil der Flüssigkeit erhitzte ich im zugeschmolzenen Kolben ½ Stunde lang, im kochenden Wasserbade. Nach dem Erkalten auf Zimmertemperatur polarisirte ich diese Flüssigkeit im 200 mm Rohr.

Tabelle der beobachteten Ablesungen.

Zeit nach der Lösung	Abgelesene Scalentheile	Temperatur	$(\alpha)_D$
sofort	— 12,3	20,3°	— 34,30°
1 Tag	— 11,0	17,8°	— 30,69°
3 Tag	— 10,80	16°	— 30,12°
5 Tag	— 10,80	16,5°	— 30,12°
„	— 10,80	20°	— 30,12°

Aus den Zahlen vorstehender Tabellen geht ohne weiteres hervor, was schon früher von Sohst und Tollens für die Zuckersäure gefunden war, was auch für die analog constituirten Säuren überhaupt gilt und aus der Arbeit von Allen und den von mir angeführten Beispielen der Glyconsäure und Galactonsäure hervorgeht, nämlich, dass die aus dem Salze freigemachte Säure, $C_6H_{12}O_6$, eine verhältnissmässig

niedrige Drehung besitzt; aber dass dieselbe allmählich bei gewöhnlicher Temperatur und sofort bei dem Erhitzen im kochenden Wasserbade viel stärker drehend wird, indem das Lacton, $C_6H_{10}O_5$, entsteht.

Die specifische Drehung erhöht sich (auf Rhamnonsäure $C_6H_{12}O_6$ berechnet) von der nach 10 Minuten beobachteten Anfangsdrehung [1]) — 7,67° allmählich auf — 29,21° und durch Kochen der Lösung auf — 34,30°. Letztere Drehung geht allmählich wieder auf — 30,12° zurück, und jedenfalls stellt sich nach noch längerer Zeit völlige Gleichheit in der Drehung der stets kalt gebliebenen und der erhitzt gewesenen Lösung ein. Der Grund der Erhöhung ist jedenfalls die Bildung von Rhamnonsäurelacton und derjenige der Erniedrigung die Rückbildung von etwas Rhamnonsäure.

Es ergiebt sich aus diesen Zahlen, dass das Rhamnonsäurelacton $C_6H_{10}O_5$, eine Anfangsdrehung von — 38°—39° besitzt, welche nach 3 Tagen auf — 37,5 bis — 37,8° zurückgeht; dies ist auf Rhamnonsäure berechnet ($C_6H_{12}O_6$) — 43,3 bis — 34,8° resp. — 33,7 bis — 34°.

Die Zahlen, welche sich hiernach berechnen (— 34,3° bis — 34,8° für Rhamnonsäure) stimmen recht gut mit denen, die aus dem mit Salzsäure versetzten Strontiumsalz resultiren (s. ob.), nämlich — 34,3° in der erhitzt gewesenen Lösung, und wie bei jenen ist auch hier eine Abnahme beim Stehen zu bemerken, wenn sie auch nicht so gross ist, wie die früher beobachtete.

Augenscheinlich ist in den Lösungen von Rhamnonsäurelacton einerseits und von Rhamnonsäure andererseits, welche die constante Drehung erlangt haben, Rhamnonsäurelacton (welches gleich nach dem Auflösen die hohe Drehung gezeigt hat) und nur wenig hydratisirtes Lacton, d. h. Rhamnonsäure vorhanden.

---

[1]) Es würde sich wahrscheinlich ein noch niedrigerer Drehungsbetrag ergeben haben, falls ich die Temperatur durch entsprechendes Abkühlen unter 20° C. herabgebracht hätte.

Aus der Titrirung der 3 Tage alten Lösung von Rhamnonsäurelacton folgte, wie oben angegeben, die Gegenwart von 3,30 % Rhamnonsäure.

Ist dagegen, wie in Lösungen von Strontiumrhamnonat und Salzsäure anfänglich freie Rhamnonsäure vorhanden, so geht diese langsam in der Kälte und schnell in der Wärme in das Lacton über.

Polarisation von Strontiumrhamnonat.

Das Salz dreht rechts.

1,5 gr des lufttrockenen Salzes wurden in der Kälte in Wasser zu 50 ccm gelöst und im 400 mm Rohr mit dem Q. K. Apparate polarisirt. Abgelesene Scalentheile + 3,9 bei 16° C.

Am folgenden Tage bei 20° C. keine Veränderung, auch nicht nach dem Erwärmen auf 35°—40° C.

$$(\alpha)_D = \frac{+ 3{,}9 \times 0{,}346 \times 50}{1{,}5 \times 4} = + 11{,}25^0$$

Für die in den 1,5 gr Strontiumsalz enthaltene Säure (0,931 gr) berechnet sich die specifische Drehung nach

$$(\alpha)_D = \frac{+ 3{,}9 \times 0{,}346 \times 50}{0{,}931 \times 4} = + 18{,}12^0$$

VI. Polarisationserscheinungen der Rhamnose.

Verschiedene Angaben, welche vorliegen [1]) über das optische Verhalten der Rhamnose und sich zu widersprechen scheinen, legten den Wunsch nahe, zu untersuchen, ob vielleicht Multirotation die Ursache dieses Verhaltens sei.

Der mir zur Verfügung gestellte Vorrath an Rhamnose bot willkommene Gelegenheit zu einem genauen Studium der Polarisationserscheinungen dieses Zuckers, welches sich an die Arbeit von Parcus und Tollens [2]) anschliesst.

---

[1]) Rayman u. Kruys, Bull. soc. chim. (2) 48 p. 632. Rigaud, Ann. Chem. 90 pag. 292.

[2]) Ann. Chem. 257, p. 160.

Ich verfuhr bei den Polarisationen, wie schon in der Einleitung angegeben, und operirte möglichst schnell mit Lösungen, welche 1—9 gr vollständig reine Rhamnose in 20 ccm Flüssigkeit enthielten. Die Polarisationen geschahen in allen Fällen im 200 mm Rohr mit dem Q. K.-Apparate in verhältnissmässig kleinen, in den Tabellen angegebenen Zeiträumen.

Aus den in beifolgenden Tabellen angegebenen Zahlen habe ich Curven construirt (siehe Tafel), indem ich die Zeiten auf der Abscissenaxe, die spec. Drehungen als Ordinaten auftrug. Ein Blick auf die beigefügte Tafel zeigt allerdings, dass die Curven nicht vollständig regelmässig verlaufen, wenn man jedoch bedenkt, dass die Temperatur bei den zahlreichen Versuchen vielleicht etwas geschwankt hat; wenn man ferner bedenkt, dass bei der Nothwendigkeit des schnellen Arbeitens kleine Unrichtigkeiten beim Ablesen der Zeit sehr leicht unterlaufen können, so wird man sich diese Unregelmässigkeiten erklären können.

A. Es wurde 1 gr zu 20 ccm Flüssigkeit gelöst.

1. Versuch.

Zeit nach der Lösung	Abgelesene Scalentheile	Temperat.	$(\alpha)_D$
$6^1/_2$ Min.	— 0,5	20°	— 1,73°
$8^1/_2$ „	0,00	„	0,00°
$9^1/_2$ „	+ 0,3	„	+ 1,04°
$10^1/_2$ „	+ 0,6	„	+ 2,08°
$12^1/_2$ „	+ 0,9	„	+ 3,11°
13 „	+ 1,00	„	+ 3,46°
14 „	+ 1,2	„	+ 4,15°
16 „	+ 1,5	„	+ 5,19°
17 „	+ 1,6	„	+ 5,54°
$19^1/_2$ „	+ 1,85	„	+ 6,40°
$21^1/_2$ „	+ 1,95	19,8°	+ 6,75°

Zeit nach der Lösung	Abgelesene Scalentheile	Temperatur	$(\alpha)_D$
$23^1/_2$ Min.	+ 2,1	19,5	+ 7,27°
$27^1/_2$ „	+ 2,2	„	+ 7,61°
30 „	+ 2,2	„	+ 7,61°
35 „	+ 2,4	„	+ 8,30°
37 „	+ 2,45	„	+ 8,49°
1 St. 2 Min.	+ 2,45	„	+ 8,49°
1 Tag	+ 2,50	13°	+ 8,65°
„	+ 2,40	27°	+ 8,30°
3 Tage	+ 2,55	10°	+ 8,82°

2. Versuch.

Zeit nach der Lösung	Abgelesene Scalentheile	Temperatur	$(\alpha)_D$
4 Min.	— 1,3	20,5°	— 4,50°
$4^1/_2$ „	— 1,05	„	— 3,63°
5 „	— 0,8	„	— 2,77°
6 „	— 0,6	„	— 2,08°
7 „	— 0,4	„	— 1,38°
8 „	— 0,15	„	— 0,52°
9 „	+ 0,1	„	+ 0,35°
10 „	+ 0,3	„	+ 1,04°
$11^1/_2$ „	+ 0,5	„	+ 1,73°
13 „	+ 0,75	„	+ 2,59°
14 „	+ 1,00	„	+ 3,46°
17 „	+ 1,3	20,2°	+ 4,50°
$18^1/_2$ „	+ 1,45	„	+ 5,02°
$21^1/_2$ „	+ 1,60	„	+ 5,54°
22 „	+ 1,60	„	+ 5,54°
24 „	+ 1,75	„	+ 6,05°
27 „	+ 2,00	„	+ 6,92°
29 „	+ 2,10	„	+ 7,27°
32 „	+ 2,15	„	+ 7,39°
35 „	+ 2,20	„	+ 7,61°
40 „	+ 2,30	20°	+ 7,96°

Zeit nach der Lösung	Abgelesene Scalentheile	Temperatur	$(\alpha)_D$
44 Min.	+ 2,35	20°	+ 8,13°
49 „	+ 2,40	„	+ 8,30°
56 „	+ 2,50	„	+ 8,65°
1 Tag	+ 2,60	6°	+ 9,00°

3. Versuch.

Zeit nach der Lösung	Abgelesene Scalentheile	Temperatur	$(\alpha)_D$
4 Min.	— 1,20	9°	— 4,15°
5 „	— 0,90	„	— 3,11°
7 „	— 0,70	„	— 2,42°
10 „	— 0,50	„	— 1,73°
15 „	— 0,10	„	— 0,35°
17 „	+ 0,10	„	+ 0,35°
18 „	+ 0,20	„	+ 0,69°
22 „	+ 0,50	„	+ 1,73°
27 „	+ 0,90	„	+ 3,11°
34 „	+ 1,20	„	+ 4,15°
38½ „	+ 1,40	„	+ 4,84°
47 „	+ 1,65	„	+ 5,71°
52 „	+ 1,80	„	+ 6,23°
1 St. 2 Min.	+ 2,10	„	+ 7,27°
1 „ 17 „	+ 2,30	„	+ 7,96°
1 „ 38 „	+ 2,50	„	+ 8,65°
1 „ 52 „	+ 2,55	„	+ 8,82°
1 Tag	+ 2,60	7°	+ 9,00°

B. Es wurden 2 gr zu 20 ccm Flüssigkeit gelöst.

1. Versuch.

Zeit nach der Lösung	Abgelesene Scalentheile	Temperatur	$(\alpha)_D$
6 Min.	— 1,6	23,8°	— 2,77°
8 „	— 0,6	„	— 1,04°
9 „	0,0	„	0,00

Zeit nach der Lösung	Abgelesene Scalentheile	Temperatur	$(\alpha)_D$
$9^1/_2$ Min.	+ 0,3	23,8°	+ 0,52°
10 „	+ 0,6	„	+ 1,04°
11 „	+ 1,2	„	+ 2,08°
12 „	+ 1,6	„	+ 2,77°
14 „	+ 2,00	„	+ 3,46°
15 „	+ 2,50	„	+ 4,32°
$16^1/_2$ „	+ 2,80	„	+ 4,84°
19 „	+ 3,30	„	+ 5,71°
20 „	+ 3,45	„	+ 5,97°
21 „	+ 3,60	„	+ 6,23°
23 „	+ 3,90	23°	+ 6,75°
25 „	+ 4,15	„	+ 7,18°
27 „	+ 4,30	„	+ 7,44°
28 „	+ 4,35	„	+ 7,53°
30 „	+ 4,55	„	+ 7,87°
36 „	+ 4,80	„	+ 8,30°
43 „	+ 4,80	„	+ 8,30°
48 „	+ 4,90	„	+ 8,48°
56 „	+ 4,90	„	+ 8,48°
1 Tag	+ 5,10	13°	+ 8,82°
„	+ 4,80	22°	+ 8,30°

2. Versuch.

Zeit nach der Lösung	Abgelesene Scalentheile	Temperatur	$(\alpha)_D$
$5^1/_2$ Min.	— 1,8	20,5°	— 3,11°
$6^1/_2$ „	— 1,5	„	— 2,60°
8 „	— 0,9	„	— 1,56°
$8^1/_2$ „	— 0,5	„	— 0,87°
$9^1/_2$ „	— 0,00	„	0,00°
10 „	+ 0,25	„	+ 0,43°
$10^1/_2$ „	+ 0,40	„	+ 0,69°
12 „	+ 0,90	„	+ 1,56°
$12^1/_2$ „	+ 1,20	„	+ 2,08°

Zeit nach der Lösung	Abgelesene Scalentheile	Temperatur	$(\alpha)_D$
13 Min.	+ 1,35	20,5°	+ 2,34°
14 „	+ 1,80	„	+ 3,11°
15 „	+ 2,10	20°	+ 3,63°
15½ „	+ 2,20	„	+ 3,81°
17 „	+ 2,50	„	+ 4,33°
18 „	+ 2,75	„	+ 4,76°
20 „	+ 3,15	„	+ 5,45°
22 „	+ 3,50	„	+ 6,06°
24½ „	+ 3,70	„	+ 6,40°
26 „	+ 3,90	„	+ 6,75°
28 „	+ 4,20	„	+ 7,26°
29 „	+ 4,25	„	+ 7,35°
30 „	+ 4,30	„	+ 7,44°
32 „	+ 4,40	19,5°	+ 7,62°
34 „	+ 4,50	„	+ 7,79°
35 „	+ 4,50	„	+ 7,79°
38 „	+ 4,65	„	+ 8,04°
43 „	+ 4,80	„	+ 8,30°
51 „	+ 4,90	„	+ 8,48°
1 St. 6 Min.	+ 4,95	„	+ 8,56°
1 Tag	+ 5,30	10°	+ 9,17°
„	+ 4,60	30°	+ 7,96°

Γ. Es wurden 4 gr zu 20 ccm Flüssigkeit gelöst.

1. Versuch.

Zeit nach der Lösung	Abgelesene Scalentheile	Temperatur	$(\alpha)_D$
6½ Min.	— 2,25	20,5°	— 1,95°
7½ „	— 1,60	„	— 1,38°
8½ „	— 0,60	„	— 0,52°
9½ „	+ 0,20	„	+ 0,17°
10 „	+ 0,90	„	+ 0,78°

Zeit nach der Lösung	Abgelesene Scalentheile	Temperatur	$(\alpha)_D$
10½ Min.	+ 1,45	20,3°	+ 1,26°
11½ „	+ 2,05	„	+ 1,77°
12½ „	+ 2,80	„	+ 2,42°
13 „	+ 3,25	„	+ 2,80°
14 „	+ 3,60	„	+ 3,11°
15 „	+ 4,10	„	+ 3,55°
16 „	+ 4,70	„	+ 4,07°
17 „	+ 5,10	„	+ 4,41°
17½ „	+ 5,40	„	+ 4,69°
18½ „	+ 5,90	„	+ 5,10°
19 „	+ 6,10	„	+ 5,28°
20 „	+ 6,43	20°	+ 5,56°
21 „	+ 6,55	„	+ 5,67°
23 „	+ 7,15	„	+ 6,19°
24 „	+ 7,40	„	+ 6,40°
24½ „	+ 7,70	„	+ 6,66°
25 „	+ 7,70	„	+ 6,66°
26 „	+ 7,90	„	+ 6,83°
29 „	+ 8,30	„	+ 7,18°
30 „	+ 8,50	„	+ 7,35°
31 „	+ 8,60	19,5°	+ 7,44°
33 „	+ 8,90	„	+ 7,70°
34 „	+ 8,90	„	+ 7,70°
35½ „	+ 9,00	„	+ 7,79°
37 „	+ 9,10	„	+ 7,87°
39 „	+ 9,20	„	+ 7,95°
41½ „	+ 9,30	„	+ 8,05°
44½ „	+ 9,50	„	+ 8,22°
48 „	+ 9,50	„	+ 8,22°
52½ „	+ 9,60	„	+ 8,30°
1 St. 4 Min.	+ 9,80	„	+ 8,48°
1 Tag	+ 10,4	9°	+ 9,00°
„	+ 9,5	28°	+ 8,22°
„	+ 9,8	20,5°	+ 8,48°

2. Versuch.

Zeit nach der Lösung	Abgelesene Scalentheile	Temperatur	$(\alpha)_D$
7½ Min.	— 2,2	19,8°	— 1,90°
9½ „	— 0,3	„	— 0,27°
10½ „	+ 0,6	„	+ 0,52°
11 „	+ 1,00	„	+ 0,87°
12½ „	+ 1,80	„	+ 1,58°
13½ „	+ 2,30	„	+ 2,00°
14 „	+ 2,60	„	+ 2,25°
15 „	+ 3,30	„	+ 2,85°
15½ „	+ 3,55	„	+ 3,07°
16½ „	+ 4,05	„	+ 3,50°
17½ „	+ 4,50	„	+ 3,89°
18 „	+ 4,95	„	+ 4,28°
19 „	+ 5,30	„	+ 4,58°
19½ „	+ 5,60	„	+ 4,84°
20½ „	+ 6,00	„	+ 5,19°
21½ „	+ 6,30	„	+ 5,45°
23½ „	+ 6,90	„	+ 5,97°
24½ „	+ 7,20	„	+ 6,23°
25½ „	+ 7,40	„	+ 6,40°
26½ „	+ 7,60	„	+ 6,57°
28½ „	+ 8,00	19,5°	+ 6,92°
29½ „	+ 8,15	„	+ 7,05°
30½ „	+ 8,30	„	+ 7,18°
32½ „	+ 8,55	„	+ 7,40°
33 „	+ 8,60	„	+ 7,44°
35½ „	+ 8,80	„	+ 7,61°
37½ „	+ 9,00	„	+ 7,79°
39 „	+ 9,15	„	+ 7,91°
41½ „	+ 9,40	„	+ 8,13°
44 „	+ 9,45	„	+ 8,17°
47½ „	+ 9,55	„	+ 8,26°
54½ „	+ 9,70	„	+ 8,39°
1 St. 2½ Min	+ 9,80	„	+ 8,48°
„ 7½ „	+ 9,85	„	+ 8,52°
„ 22½ „	+ 9,90	„	+ 8,56°

Δ. Es wurden 5 gr zu 20 ccm Flüssigkeit gelöst.

Zeit nach der Lösung	Abgelesene Scalentheile	Temperatur	$(\alpha)_D$
7 Min.	+ 1,1	20°	+ 0,76°
8 "	+ 2,0	"	+ 1,38°
9 "	+ 3,1	"	+ 2,15°
10 "	+ 4,0	"	+ 2,77°
11 "	+ 5,0	"	+ 3,46°
12 "	+ 5,7	"	+ 3,94°
13 "	+ 6,3	"	+ 4,36°
14 "	+ 6,8	"	+ 4,69°
15 "	+ 7,3	"	+ 5,05°
16 "	+ 7,8	"	+ 5,40°
17 "	+ 8,2	"	+ 5,67°
18 "	+ 8,6	"	+ 5,95°
19 "	+ 9,00	"	+ 6,23°
20 "	+ 9,30	"	+ 6,43°
21 "	+ 9,60	"	+ 6,64°
22 "	+ 9,85	"	+ 6,82°
23 "	+ 10,1	"	+ 6,99°
25 "	+ 10,5	"	+ 7,27°
27 "	+ 10,8	"	+ 7,46°
29 "	+ 11,05	"	+ 7,65°
31 "	+ 11,25	"	+ 7,79°
34 "	+ 11,50	"	+ 7,96°
37 "	+ 11,75	"	+ 8,13°
42 "	+ 11,9	"	+ 8,24°
52 "	+ 12,1	"	+ 8,37°
1 St. 22 Min.	+ 12,30	"	+ 8,51°
1 " 42 "	+ 12,30	"	+ 8,51°
1 Tag	+ 13,00	8°	+ 9,00°
"	+ 11,50	31°	+ 7,96°

E. Ich löste 10 gr Rhamnose in der Wärme und füllte zu 20 ccm auf; aber beim Ausgiessen begann Krystallisation.

Ich nahm nur 9 gr statt 10 gr und füllte zu 20 ccm auf. Diese Lösung zeigte bei 20° C. + 22,5 Scalentheile, welches der spec. Drehung $(\alpha)_D^{20^0} = + 8{,}65$ entspricht; bei 32° C. + 21,1 Scalentheile, welches der spec. Drehung $(\alpha)_D = + 8{,}11^0$ entspricht.

Bei + 8° C. beobachtete ich + 21,1 Scalentheile, jedoch fand sich ein Theil der Rhamnose auskrystallisirt, so dass dieser Werth zur Berechnung der spec. Drehung nicht zu verwenden ist.

Der specifische Enddrehungsbetrag der einzelnen Versuche ist also:

A. für 5%ige Lösung:

I.	II.	III.
$(\alpha)_D^{10^0} = 8{,}82^0$	$(\alpha)_D^{6^0} = 9{,}00^0$	$(\alpha)_D^{7^0} = 9{,}00^0$
$(\alpha)_D^{13^0} = 8{,}65^0$	—	$(\alpha)_D^{9^0} = 8{,}82^0$
$(\alpha)_D^{19{,}5^0} = 8{,}48^0$	$(\alpha)_D^{20^0} = 8{,}48^0$	—
$(\alpha)_D^{27^0} = 8{,}30^0$	—	—

B. für 10%ige Lösung:

I.	II.
$(\alpha)_D^{13^0} = 8{,}82^0$	$(\alpha)_D^{10^0} = 9{,}17^0$
$(\alpha)_D^{20} = 8{,}48^0$	$(\alpha)_D^{19{,}5^0} = 8{,}56^0$
$(\alpha)_D^{22^0} = 8{,}30^0$	$(\alpha)_D^{30^0} = 7{,}96^0$

Γ. für 20%ige Lösung:

I.	II.
$(\alpha)_D^{9^0} = 9{,}00^0$	—
$(\alpha)_D^{19{,}5^0} = 8{,}52^0$	$(\alpha)_D^{19{,}5^0} = 8{,}56^0$
$(\alpha)_D^{20{,}5^0} = 8{,}48^0$	
$(\alpha)_D^{28^0} = 8{,}22^0$	

Δ. für 25°/₀ige Lösung:

$$(\alpha)_D^{8^0} = 9{,}00^0$$

$$(\alpha)_D^{20^0} = 8{,}51^0$$

$$(\alpha)_D^{31^0} = 7{,}96^0$$

E. für 45°/₀ige Lösung:

$$(\alpha)_D^{20^0} = 8{,}65^0$$

$$(\alpha)_D^{32^0} = 8{,}11^0$$

Für die Temperatur 20° C. berechnen sich folgende Durchschnittswerthe:

A. für 5°/₀ige Lösung $(\alpha)_D = 8{,}48^0$

B. für 10°/₀ige Lösung $(\alpha)_D = 8{,}52^0$

Γ. für 20°/₀ige Lösung $(\alpha)_D = 8{,}50^0$

Δ. für 25°/₀ige Lösung $(\alpha)_D = 8{,}51^0$

E. für 45°/₀ige Lösung $(\alpha)_D = 8{,}65^0$

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Concentration eine unwesentliche Rolle bei der spec. Enddrehung spielt; denn die Endzahlen der verschieden concentrirten Lösungen sind fast dieselben.

Etwas beeinflusst wird die Enddrehung durch die Temperatur und zwar in der Weise, dass bei steigender Temperatur $(\alpha)_D$ abnimmt und umgekehrt zunimmt.

Annähernd nimmt die spec. Drehung um 0,03° für je 1° C. ab und zwischen 0° und 20° zeigen die nach der Formel

$$(\alpha)_D = 9{,}18 - 0{,}03\ t$$

berechneten Zahlen befriedigende Uebereinstimmung mit den gefundenen:

für Temperatur	Gefunden	Berechnet
6°	9°	8,99°
7°	9°	8,96°
8°	9°	8,93°
9°	8,86°	8,90°
10°	8,99°	8,87°
13°	8,73°	8,78°
19,5°	8,52°	8,57°
20°	8,49°	8,56°
20,5°	8,48°	8,54°

Reaction der Rhamnose mit Salzsäure auf Lävulinsäure.

10 gr Rhamnose erhitzte ich mit 20 ccm Salzsäure von 1,095 spec. Gew. 20 Stunden lang in einem Kolben mit aufgesetztem langen Steigrohr im siedenden Wasserbade. Es bildete sich hierbei eine starke Abscheidung von Huminsubstanz. Ich schüttelte jetzt 5 Mal mit kleinen Portionen Aether aus, filtrirte und destillirte den Aether ab. Den Rückstand, welcher kaum nach Ameisensäure roch, erhitzte ich nur kurze Zeit auf kochendem Wasserbade, verdünnte mit Wasser und neutralisirte mit Zinkoxyd. Die mit Thierkohle entfärbte Lösung engte ich auf dem Wasserbade zum Syrup ein. Dieser erstarrte, vom Wasserbade genommen und durchgerührt, sofort zu einem Krystallbrei, in welchem besonders rhombische Plättchen mit abgerundeten Ecken sichtbar waren (ganz verschieden von lävulinsaurem Zink).

Ich löste die Krystalle jetzt wieder, fällte mit H_2S das Zink aus, verdampfte und erhitzte, bis der Syrup nicht mehr nach Ameisensäure roch, verdünnte, erwärmte mit ZnO und filtrirte. Nach dem Einengen blieb jetzt nur ein kleiner syrupöser Rest. Eine Spur auf einen Objectträger gebracht, zeigte nach kurzer Zeit viele nadelige Krystalle.

Ich löste jetzt den ganzen Rest mit Wasser auf einem Uhrglase und setzte conc. Silbernitratlösung zu, wobei sich jedoch ausser einigen Flocken nichts abschied. (Die Flocken schienen aus zersetztem Silbersalz zu bestehen.) Ein Tropfen des Gemisches zeigte, auf dem Objectträger verdunstet, nur feine Nadeln, keine Sechsecke.

Eine Spur des obigen Zinksalzes löste ich in Wasser, setzte Jod und Natronlauge zu, worauf deutlicher Geruch nach Jodoform bemerkbar wurde. In der geringen Abscheidung waren nur wenige 6seitige gelbe, tafelförmige Krystalle sichtbar, während bei einer Parallelprobe, welche ich mit lävulinsaurem Zink anstellte, sich sehr viel Jodoform ausschied.

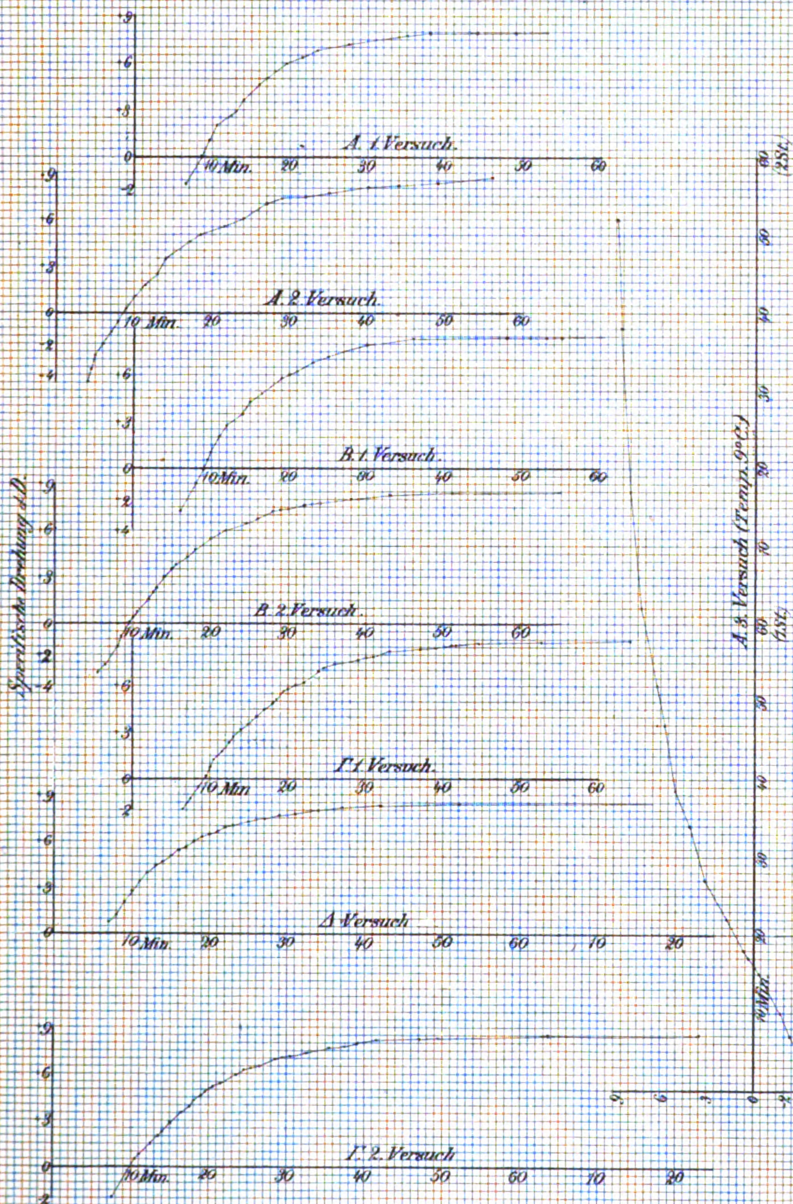
Aus diesem Versuche lässt sich der Schluss ziehen, dass bei der Zersetzung der Rhamnose durch Erhitzen mit Salzsäure, wenn überhaupt, nur Spuren von Lävulinsäure entstehen. Jedenfalls verhält sich Rhamnose in dieser Hinsicht ganz anders als die eigentlichen Kohlehydrate Denn diese geben, wenn man 5 gr derselben mit Salzsäure erhitzt, stets soviel Lävulinsäure, dass man Zink- und Silberlävulat herstellen und letzteres auch analysiren kann (s. Wehmer und Tollens, Ann. Chem. 243, p. 314.)



Vita.

Am 21. August 1865 wurde ich, Wilhelm Schnelle, als Sohn des Locomotivführers Wilhelm Schnelle zu Nordstemmen, Prov. Hannover, und dessen Gattin Marie geb. Meurer geboren.

Nachdem ich im August 1883 das Human-Gymnasium Josephinum zu Hildesheim absolvirt hatte, bezog ich im October desselben Jahres die Universität Göttingen, studirte hier Mathematik und Naturwissenschaften und widmete mich während der letzten Jahre ausschliesslich dem Studium der Naturwissenschaften.



A. 1. Versuch.
A. 2. Versuch.
B. 1. Versuch.
B. 2. Versuch.
Γ. 1. Versuch.
Δ Versuch
Γ. 2. Versuch.
A. 3. Versuch (Temp. 90°C.)
Specifische Drehung α D.
Min.

